K. DAUKŠAS

NEORGANINĖ CHEMIJA

VALSTYBINĖ
POLITINĖS IR MOKSLINĖS
LITERATŪROS LEIDYKLA

K. DAUKŠAS

NEORGANINĖ CHEMIJA

VALSTYBINĖ
POLITINĖS IR MOKSLINĖS LITERATŪROS LEIDYKLA
1950

К. Даукшас

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

На литовском языке

PRATARTIS

„Mes neturėjome rimtos ir modernios cheminės pramonės. Dabar ją turime," — šitaip draugas Stalinas apibūdino jungtiniame VKP(b) CK ir CKK plenume 1933 m. sausio 7 d. pirmojo penkmečio rezultatus cheminės pramonės srityje.

Stalininių penkmečių metais mūsų socialistinė tėvynė iš šalies, turėjusios atskirus puikius mokslininkus — chemikus, bet neturėjusios išvystytos cheminės pramonės, virto šalimi, turinčia ištisinį mokslinį frontą cheminių mokslų srityje ir galingą, plačią ir įvairią cheminę pramonę.

Chemizacija yra vienas iš svarbiausių TSRS liaudies ūkio techninio vystymosi bruožų. Cheminė pramonė žengė pirmyn lygia greta su visos mūsų socialistinės industrijos progresu, o cheminių procesų bei gamybos būdų įdiegimas į įvairias pramonės šakas buvo galingu veiksniu, vystant mūsų gamybines jėgas ir keliant darbo našumą. Kalbant apie chemizacijos reikšmę mūsų liaudies ūkiui, paminėtini tokie priešakiniai technologiniai procesai, kaip katalizė esant aukštiems spaudimams bei temperatūroms, oksidacija ir redukcija naudojant deguonį ir vandenilį, cheminės reakcijos dujinėse fazėse, o taip pat požeminė gazifikacija, elektrocheminis ir elektroterminis metalų apdirbimas, biocheminių ir branduolinių procesų panaudojimas.

Tarybų valdžios metais TSR Sąjungoje buvo sukurti nauji cheminės pramonės centrai Urale, Pavolgyje, Donbase ir kitur, pastatyti nauji milžiniški chemijos kombinatai — Bereznikų, Solikamsko, Chibinų ir kiti, sukurtos naujos cheminės pramonės šakos — sieros, fosforo, azoto, kalio, sintetinio kaučiuko ir kitos,

išžvalgyti ir pradėti eksploatuoti nauji cheminių žaliavų telkiniai, organizuoti dešimtys cheminių mokslinių tyriamųjų institutų ir aukštųjų mokyklų.

Tėvyninis chemijos mokslas galėjo atsiremti į turtingą priešakinio rusų mokslo palikimą.

Rusiškojo mokslo tėvas, genialusis *Lomonosovas* padarė chemiją tiksliuoju mokslu, atidengdamas medžiagos pastovumo dėsnį. Jis padėjo pradžią fizinei chemijai ir žymiai pralenkė savo laiką cheminės technologijos srityje.

Lomonosovo darbus XVIII amžiuje tęsė *A. A. Musinas-Puškinas,* platinos ir jos satelitų šiuolaikinės chemijos pradininkas, akademikai *V. M. Severiginas, J. D. Zacharovas* ir kiti rusų mokslininkai.

1842 metais Kazanės universiteto profesorius, vėliau akademikas Nikolajus Nikolajevičius *Zininas* (1812—1880) pirmas pasaulyje pavertė nitrobenzolą į aniliną. Tas atradimas turėjo kaip pasekmę visiškai naujos galingos pramonės šakos sukūrimą (anilininiai darylai) ir tolesnę cheminių disciplinų (tame skaičiuje farmaceutinės chemijos) pažangą. Vokiečių mokslininkas Hofmanas 1880 metais sakė: „Jei Zininas, be nitrobenzolo pavertimo į aniliną, nebūtų nieko daugiau padaręs, tai ir tada jo vardas būtų įrašytas aukso raidėmis į chemijos istoriją". Zininui priklauso prioritetas taikant praktikai naujas nitroglicerininės sprogstamąsias medžiagas, kurių išradimas yra neužtarnautai siejamas su švedų inžinieriaus Nobelio vardu.

Zinino amžininkas, įžymus chemikas, Kazanės universiteto profesorius *K. K. Klausas* 1843 metais, tyrinėdamas Uralo platiną, rado naują elementą — rutenį.

Zinino ir Klauso mokinys, akademikas Aleksandras Michailovičius *Butlerovas* (1828—1886), yra organinės chemijos įkūrėjas. Butlerovas pirmas pasaulyje išgavo sintetiniu būdu cukringą medžiagą (1-akrozę), atidengė organinių junginių cheminio sandaro dėsnius ir parodė, kaip galima tą sandarą keisti. Netgi pats terminas ir sąvoka „cheminis sandaras" jojo šiuolaikine prasme priklauso Butlerovui, ir buvo jo pirmąkart panaudoti pranešime „Apie cheminį medžiagų sandarą" (1861 m.).

„Visi A. M. Butlerovo atradimai, — rašė Mendeliejevas, — plaukė iš vienos bendros idėjos: tai ji ir sukūrė mokyklą, tai ji ir leidžia tvirtinti, jog jo vardas amžinai liks moksle".

Iš Butlerovo mokyklos išėjo visa plejada įžymių rusų chemikų — V. V. Markovnikovas, A. M. Zaicevas, F. M. Flavickis, E. E. Vagneris, D. P. Konovalovas, A. E. Favorskis, A. E. Reformatskis ir daugelis kitų.

V. V. Markovnikovas (1838—1904) atidengė eilę dėsnių, nusakančių atomų jungimosi tvarką tam tikruose cheminiuose procesuose („Markovnikovo taisyklės"), sukūrė atomų sąveikos teoriją ir nurodė kelius cheminių procesų raidai spėti.

A. M. Zaicevas atrado universalų būdą tretiniams spiritams sintetinti.

D. P. Konovalovas pasižymėjo savo darbais tirpalų srityje, ir yra vienas iš tirpalų teorijos kūrėjų.

Akademiko *A. E. Favorskio* (1860—1945) darbai sudaro nesočių organinių junginių chemijos pagrindą. Eilė pramonės šakų (sintetinio kaučiuko, dirbtinio pluošto, plastinių masių) remiasi jojo sukurta klasine nesočių organinių junginių polimerizacijos teorija. Tarybiniais laikais jis paruošė naują būdą sintetiniam kaučiukui gauti ir sykiu su savo mokiniais sukūrė metodiką vinilo eteriams gaminti.

Mokslo milžinas *D. I. Mendeliejevas* (1834—1907) yra periodinės cheminių elementų sistemos kūrėjas. „Atsiras ir mirs naujos teorijos, puikūs apibendrinimai, — rašė apie ją akademikas Fersmanas. — Nauji vaizdiniai keis mūsų, jau pasenusius, vaizdinius apie atomą ir elektroną. Didžiausieji atradimai ir eksperimentai gramzdins į praeitį atradimus, kurių horizontas šiandieną atrodo neįmanomai platus ir aukštas, visa tai ateis ir nueis, bet Mendeliejevo periodinis dėsnis bus visada gyvas ir vadovaus ieškojimams".

Genialus chemijos teoretikas, Mendeliejevas visada glaudžiai rišo teorijos ir praktikos klausimus ir visą savo gyvenimą rūpinosi praktinių problemų išsprendimu. Štai, pavyzdžiui, jis tyrinėjo Uralo kalnų pramonę, studijavo požeminės anglių gazifi-

kacijos klausimus, nagrinėjo Užvolgio drėkinimo ir Šiaurės Ledinuotojo vandenyno ūkinio panaudojimo problemas.

Didelį dėmesį Mendeliejevas skyrė cheminiam naftos perdirbimui, siekiant išgauti iš jos maksimumą vertingų produktų. „Nafta nėra kuras! — mėgdavo sakyti Mendeliejevas. — Deginti galima ir asignacijas!"

Visuose savo rašiniuose Mendeliejevas pabrėždavo mokslo ir praktikos, gamybinės veiklos vieningumą: „Chemija, kaip ir kiekvienas mokslas, yra tuo pačiu metu ir priemonė, ir tikslas. Ji yra priemonė, norint įgyvendinti vienokius ar kitokius praktinius, bendrąja to žodžio prasme, siekimus. Štai, jai padedant, palengvinamas medžiagos valdymas įvairiose jos būklėse, ji duoda naują galimybę naudotis gamtos jėgomis, nurodo daugybės medžiagų išgavimo būdus ir savumus, ir pan."[1])

Šaunias priešakinių rusų mokslininkų tradicijas tęsia gausus tarybinių chemikų būrys.

Velioniui akademikui *A. N. Bachui* (1857—1946) vadovaujant buvo smulkiai išstudijuoti biocheminiai procesai, turį didelę mokslinę ir ūkinę reikšmę.

Dujokaukės išradėjas akademikas *N. D. Zelinskis,* išgelbėjęs tūkstančius gyvybių pirmojo pasaulinio karo metu, našiai dirbo daugelyje chemijos sričių. Ypač reikšmingi jojo darbai angliavandenilių katalizės ir naftos chemijos srityje.

Akademikas *S. V. Lebedevas* sukūrė sintetinio butadieno kaučiuko gamybos technologiją.

Akademikas *A. N. Nesmejanovas* pasižymėjo metalo organinių junginių sintezės ir organinių junginių aromatizacijos srityje.

Didelę mokslinę ir praktinę svarbą turi akademikų V. M. Rodionovo, A. E. Arbuzovo, A. N. Terenino, N. N. Semionovo, I. V. Griebenščikovo, V. G. Chlopino, B. A. Kazanskio, M. M. Dubinino, A. N. Frumkino, P. A. Rebinderio, profesorių N. S. Kurnakovo, V. N. Kondratjevo, I. L. Knunianco, B. A. Dolgopolsko, V. V. Koršako, S. S. Perovo ir kitų darbai. Iš jų kūry-

---

[1]) Mendeliejevas. Chemijos pagrindai, t. I, 8 psl. (rus. leid.).

binės veiklos ir atsidavusio tarnavimo tarybinei liaudžiai turi semtis įkvėpimo ir imti pavyzdį būsimieji tarybinių chemikų kadrai — chemijos ir gretutinių specialybių studentai.

* *
*

Neorganinė chemija yra viena svarbiausių chemijos mokslo šakų. Ne tik chemikai, bet ir gamtininkai, farmacininkai, medikai, agronomai ir įvairių rūšių technikai netampa savo srities specialistais be rimtų neorganinės chemijos studijų. Tinkamo neorganinės chemijos vadovėlio nebuvimas lietuvių kalba buvo šios knygos rašymo priežastis.

Knyga skiriama skaitytojui, susipažinusiam su bendrosios chemijos pagrindais, todėl bendrieji chemijos dalykai čia nenagrinėjami.

Knygos tikslas — duoti galimai pilnesnį neorganinės chemijos kursą, apimantį visus elementus ir svarbesniuosius jų junginius. Patiekiamoji medžiaga sugrupuota pagal Mendeliejevo periodinę elementų sistemą, todėl atskiri skyriai apima atskirų periodinės sistemos grupių elementus. Nedaromas skirtumas tarp paprastųjų ir retųjų elementų, nes tasai skirtumas baigia išnykti šių dienų technikoje ir gyvenime. Junginiai grupuojami ir aprašomi pagal teigiamąją dalį, o prie rūgščių aprašymo duodama tik trumpa tos rūgšties druskų charakteristika.

Kadangi knygoje aprašomi dalykai yra ne visiems vienodai svarbūs, tai spausdinta dviem šriftais.

Rašant, naudotasi B. V. Nekrasovo, H. Remi, O. N. Morozovos, T. M. Lauri ir A. A. Jakovkino bendrosios ir neorganinės chemijos veikaluose patiekiama medžiaga.

K. Daukšas

Vilnius, 1950 m.

I. ĮVADAS

Žmogus įvairiausiais būdais santykiauja su gamta. Tasai santykiavimas galimas tik suvokiant gamtoje esančius daiktus, kūnus ir vykstančius reiškinius. Gamtoje esantieji daiktai bei kūnai ir vykstantieji reiškiniai egzistuoja nepriklausomai nuo žmogaus sąmonės, jie yra objektyviai realūs. Visa tai, ką mes suvokiame ir kas egzistuoja nepriklausomai nuo mūsų sąmonės, vadiname m a t e r i j a. Materija pasireiškia įvairiausiomis formomis. Tik materijos formų judėjimo, jų kitimo arba vystymosi dėka mes suvokiame gamtą.

Žmogus ima iš gamtos visa tai, kas yra reikalinga jo sudėtingam organizmui. Gamta naudotis galima tik žinant gamtoje esančių daiktų bei kūnų savumus ir vykstančių reiškinių dėsningumą. Iš seniausių laikų žmogus savo pojūčiais stebėjo gamtą; jisai įsigijo bei kitiems žmonėms perdavė įgytas žinias ir prityrimą. Žmogaus įgytų žinių bei prityrimo visumą ir aktingą jų panaudojimą vadiname m o k s l u. Mokslas yra vienintelis kelias gamtai pažinti, gamtoje prisitaikyti, gamtą ir save pakeisti; kitaip sakant, mokslas nurodo žmogui gyvenimo kelius ir būdus.

Žmogaus suvokiamos materijos formos yra nepaprastai įvairios. Atskirų materijos formų kitėjimas yra kokybiškai skirtingas ir vyksta pagal kokybiškai skirtingus dėsningumus. Vienoki dėsniai nusako mesto kūno arba judančios planetos taką, pagal kitokius dėsnius juda elektronai atomuose, dar kitokie dėsniai galioja degimo reiškiniams, vėl kiti biologiniams reiškiniams, žmogui ir žmonių visuomenei. Dėl tų priežasčių šių dienų mokslas grynai praktiškais sumetimais yra susiskaldęs į daugelį šakų, t. y. atskirų disciplinų, nagrinėjančių atskiras, kokybiškai skirtingas reiškinių rūšis.

Labai svarbų mokslų ciklą sudaro gamtos mokslai, kurių tyrimo objektas yra gamtoje esamų daiktų ir kūnų judėjimas, jų kitimas. Visa tai, iš ko susidarę daiktai bei kūnai, vadiname medžiaga. Medžiaga yra viena materijos formų. Medžiagos kitimas arba jos judėjimas ir yra gamtos mokslų tyrimo objektas.

Medžiagos rūšių, kitaip sakant, įvairių gamtoje randamų ir paties žmogaus pasigaminamų medžiagų žinoma labai daug. Medžiagos žinomos dujinėje, skystoje ir kietoje būsenose. Perėjimo taškas iš skystos būsenos į dujinę — vadinamas virimo temperatūra (vir. temp.). Virimo temperatūroje skysčio garų spaudimas prilygsta išorės spaudimui. Perėjimo taškas iš kietos būsenos į skystą — vadinamas lydymosi temperatūra (lyd. temp.). Lydymosi temperatūroje kietos ir skystos būsenos garų spaudimai yra lygūs. Vir. temp. ir lyd. temp. yra labai būdingi rodikliai atskiroms medžiagoms, nes tie rodikliai yra kiekvienai medžiagai kitoki.

Gamtoje vyksta įvairiausi reiškiniai. Paprasčiausiuose reiškiniuose vyksta tik medžiagos gabalų ar dalelių judesys, jų perstuma erdvėje. Daiktų kitimo, jų judesio reiškiniai yra susieti tik su daiktų tarpusavio atstumų padidėjimu ar sumažėjimu, nekintant arba bent negriežtai tekintant medžiagos savumams. Tos rūšies reiškinius tiria įvairios fizikos mokslo šakos.

Geležis drėgname ore pavirsta rūdimis. Rūdijimo reiškiniui vykstant, griežtai pakitėja geležies savumai. Tatai reiškia, kad tasai reiškinys susietas su giliu medžiagos savumų ir jos struktūros pakitimu. Tokius reiškinius nagrinėja įvairios chemijos mokslo šakos. Cheminiai reiškiniai yra susieti su medžiagos savumų pakitimu, todėl chemijai pirmoj eilėj rūpi medžiagos savumai ir jos struktūra, sąlygojanti chemiškus medžiagos savumus. „Chemija galima vadinti mokslą apie kokybinius kūnų kitimus, vykstančius kiekybinės sudėties kitimo įtakoje“ (Engelsas).

Praktiškai chemija tyrinėja gamtoje randamas žaliavas, jų panaudojimą gaunant medžiagas ir sykiu tiria medžiagų kitimo reiškinius, jų priežastis ir tų reiškinių dėsningumą. Tiriant cheminius kitimus, remiamasi Lomonosovo 1748 metais atrastu dės-

niu: reaguojančių medžiagų svoris yra lygus reakcijos produktų svoriui.

Visos žinomos medžiagos skirstomos į elementus ir junginius. Mažiausia, savaranki elemento dalelė yra atomas, o junginio — molekulė.

Masių pastovumo dėsnis buvo pirmąkart aiškiai suformuluotas genialaus rusų mokslininko Michailo Vasiljevičiaus Lomonosovo (1711—1765) jo laiške akademikui L. Eulėriui, rašytame 1748 metų liepos 16 (5) dieną. Viešai Lomonosovas paskelbė savo dėsnį tik tada, kai eksperimentiniu keliu įsitikino jo teisingumu, būtent 1758 metų vasario 13 (sausio 30) dieną lotynų kalba padarytame Mokslų Akademijoje pranešime „Apie materijos kiekio ir svorio santykį". 1760 metų rugsėjo 17 (6) dienos pranešime „Samprotavimas apie kūnų kietumą ir skystumą" (rusų kalba) Lomonosovas duoda labai artimą šiuolaikiniam masės ir judėjimo pastovumo dėsnio suformulavimą: „... visi pakitimai, įvykstą gamtoje, yra tokio pobūdžio, kad kiek iš vieno kūno imama, tiek kitam kūnui prisideda. Taigi, jei kur pamažės kiek materijos, tai padidės kitoje vietoje... Šis visuotinis gamtinis dėsnis siekia ir pačias judėjimo taisykles: nes kūnas, judinąs savo jėga kitą kūną, tiek pat jėgos praranda, kiek suteikia kitam kūnui, kuris iš jo judesį gauna". Taigi, Lomonosovas atrado medžiagos pastovumo dėsnį 41 metais prieš Lavuazję, kuriam šis atradimas buvo klaidingai priskiriamas. Lomonosovo genialumas ypač pasireiškė tuo, kad medžiagos pastovumo dėsnį jis suvokė tik kaip dalį **visuotinio dėsnio,** apimančio ir judėjimo pastovumo dėsnį; kitaip tariant, Lomonosovo medžiagos pastovumo dėsnis yra didžiojo energijos pastovumo dėsnio pirmavaizdis.

Lomonosovas įvedė į chemiją ir molekulių-atomų teoriją. Savo veikaluose: „Apie gamtos kūnus sudarančias nejautrias fizines dalelytes, kuriose glūdi pakankamas dalinių savumų pagrindas" ir „Matematinės chemijos elementai" Lomonosovas duoda aiškų supratimą apie medžiagos sandarą, skirdamas mažesnes dalelytes — „elementus" (mūsų terminija — atomus) ir stambesnes dalelytes — „korpuskules" (mūsų terminija — molekules). Lomonosovas, tokiu būdu, visu šimtmečiu pralenkė savo laiko mokslą: jo pažiūros dėl molekulinio-atominio medžiagos sandaro buvo mokslo galutinai priimtos, iš esmės, tik po 1860 metų tarptautinio chemikų suvažiavimo Karlsrue.

Tyrinėjimais: „Tamprios oro jėgos teorijos bandymas" ir „Prieduose" prie šios teorijos (1748—49) Lomonosovas padėjo pagrindą šiuolaikinei molekulinei-kinetinei dujinės būsenos teorijai (molekulinei-kinetinei medžiagos sandaro teorijai).

Lomonosovas taip pat yra fizinės chemijos tėvas. Jos objektą jis apibūdino šitaip: „Fizinė chemija — tai mokslas, fizinių teiginių ir eksperimentų pagrindu aiškinąs tai, kas vyksta per cheminės operacijas sudėtinguose kū-

nuose" („Tikrosios fizinės chemijos kursas", 1752 m.). Jis pirmas sukūrė fizinės chemijos kursą ir laboratoriją. Savo 1751 metų ataskaitoje Lomonosovas pažymi: „Diktavau studentams pirmuosius fizinės chemijos pradus ir skaičiau iš jų paskaitas po 4 valandas į savaitę". Savo paskaitinį kursą Lomonosovas iliustruodavo eksperimentais. Be to, jis įvedė studentams praktikos darbus.

Didysis mokslo revoliucionierius Lomonosovas labai domėjosi elektra ir nepriklausomai nuo Franklino sukūrė atmosferinės elektros susidarymo teoriją dėl oro dalelyčių trynimosi oro sriautuose, o taip pat rado žaibo ir elektrinės kibirkšties tapatybę. Žymiai anksčiau nei Lajelis jis iškėlė evoliucijos idėją geologijoje: 1742 metais parašytoje knygoje „Pradmenys metalurgijos arba rūdų mokslo" jis suformuluoja mintį apie žemės sluoksnių kintamumą. Tuo metu, kai moksle viešpatavo šiliminės „materijos", šviesos „materijos" ir pan. viduramžiškos sąvokos, Lomonosovas savo disertacijoje „Samprotavimai apie šilimos ir šalčio priežastis" (1744 m.) iškelia drąsią mintį, jog šilima — tai judesio rūšis.

Genialusis talentingosios rusų tautos sūnus Lomonosovas pasireiškė ne tik kaip gilus mokslininkas-teoretikas, praturtinęs arba sukūręs eilę mokslinių disciplinų, ne tik kaip poetas ir rusų kalbos reformatorius. Jis padarė milžinišką įnašą ir į technikos bei pramonės vystymąsi, praturtindamas savo kūryba dešimtį technikos šakų: spalvoto stiklo ir mozaikos gamybą, aukso išgavimą, optikos aparatų ir laboratorinių prietaisų dirbimą, kalnų pramonę ir t. t. Lomonosovas išrado stakles metalui apdirbti piaunant, stiklui apdirbti stakles, naktinį žiūroną, šachtų vėdinimo būdą ir pan. 1754 metų vasarą Lomonosovas demonstravo Mokslų Akademijoje jojo išrasto helikopterio modelį. „Tarėjas Lomonosovas, — buvo užrašyta protokole, — parodė mašiną, jojo pavadintą aerodromine, kurią jis sugalvojo ir turinčią tikslą su sparnų gulsčiai varomų į įvairias puses užsuktos laikrodžio spyruoklės, pagalba suspausti orą ir kilti į viršutinius atmosferos sluoksnius tam, kad būtų galima ištirti viršutinio oro būseną, pasinaudojant metereologiniais prietaisais, pritvirtintais prie aerodrominės mašinos".

„Tiktai dabar, — nurodo akademikas S. I. Vavilovas, — dviem šimtmečiams praslinkus, galima pakankamai pilnai aprėpti ir tinkamu būdu įvertinti visa tai, kas yra padaryta šio nuostabaus mokslo galiūno. To, ką jis vienas pasiekė fizikos, chemijos, astronomijos, prietaisų gamybos, geologijos, geografijos, kalbotyros, istorijos srityse užtektų visos akademijos veiklai. Žinomais Puškino žodžiais betariant, Lomonosovas buvo „Rusijos universitetas". Jojo asmenyje rusų tauta nedelsdama atsiliepė į naujus mokslo vystymosi galimumus, kurie atsirado Petro epochoje"[1]).

---

[1]) Akademikas S. I. Vavilovas. Stalininės epochos mokslas, 29 psl. Mokslų Akademijos leidykla, Maskva, 1950 (rusų kalba).

Vienos rūšies, arba vieno tipo, atomų visuma vadinama elementu. Visi vieno elemento atomai turi tuos pačius savumus, o skirtingų elementų atomų savumai yra skirtingi.

Gamtoje randamų medžiagų tarpe chemijai yra pavykę išskirti 90 elementų. Iš turimų duomenų tenka spręsti, kad dar du elementai yra nerasti. Be to, naujausieji atominės energijos panaudojimo galimumų tyrimai yra davę dar kelis naujus elementus.

Reaguodami elementų atomai sudaro molekules. To paties elemento atomai sudaro elemento molekules, o skirtingų elementų atomai sudaro junginio molekules. Atskirų junginių žinoma šiuo metu šimtai tūkstančių.

Vieno tipo atomų arba molekulių visuma arba bet kuri jų dalis turi jai būdingus, individualius savumus. Tuo būdu vieno ir to paties elemento, lygiai kaip ir vieno ir to paties junginio savumai, esant vienodoms sąlygoms, yra visada tie patys. Savumų pastovumas sąlygoja chemišką individą, arba grynąją medžiagą. Visiškai grynų medžiagų gamtoje nėra ir jas pagaminti ir išgryninti yra sunku; grynomis medžiagomis vadinami (praktiškai) chemiški individai, turintieji mažai priemaišų. Grynos medžiagos savumai nepriklauso nuo jos kilmės ir gavimo būdo. Todėl medžiagų grynumą galima kontroliuoti, nustatant joms būdingas konstantas arba rodiklius, kaip vir. temp., lyd. temp. ir lyginamąjį svorį (lyg. sv.).

Įvairių elementų atomai turi skirtingas mases ir joms proporcingus svorius. Atomų svorio vienetu laikoma $\frac{1}{16}$ deguonies atomo svorio. Atomų svorio santykis su $\frac{1}{16}$ deguonies atomo svoriu vadinama to tipo atomų, arba to elemento, atominiu svoriu (atom. sv.). Tuo būdu atominis svoris yra atomų svorių lyginamasis matas. Jis yra bevardis skaičius, parodantis, kiek sykių to elemento atomas yra sunkesnis už $\frac{1}{16}$ deguonies atomo. Gramų kiekis, lygus elemento atominiam svoriui, vadinamas gramatomu.

Susijungę atomai sudaro molekules. Molekulę sudarančių atomų atominių svorių suma vadinama molekuliniu svoriu. Tai yra taip pat bevardis skaičius, parodantis, kiek sykių to junginio molekulė yra sunkesnė už $\frac{1}{16}$ deguonies atomo. Junginio gramų kiekis, lygus jo molekuliniam svoriui, vadinamas grammolekule (g-mol., arba molis). Suprantama, kad g-mol. vienos medžiagos yra tiek sykių sunkesnė už g-mol. kitos medžiagos, kiek sykių pirmoji molekulė sunkesnė už antrąją. Iš to plaukia, kad įvairių junginių grammolekulėse yra po lygiai molekulių.

Avogadro dėsnis sako, kad lygiuose dujų tūriuose, vienodose temperatūrose ir spaudimuose yra po lygiai molekulių. Todėl dujiškų medžiagų grammolekulės vienodose temperatūros ir spaudimo sąlygose užima lygius tūrius. Tuo būdu, bet kurių dujų g-mol. normaliose sąlygose (temp. 0°, spaudimas 1 at) užima 22,4 litro tūrį. Tasai tūris (22,4 litro) vadinamas moliniu dujų tūriu.

Skirtingų elementų atomai, reaguodami vieni su kitais, sudaro junginius. Jėga, verčianti elementus jungtis, vadinama chemine trauka. Cheminės traukos didumas priklauso nuo besijungiančių elementų prigimties ir nuo išorės sąlygų. Juo didesnė cheminė trauka tarp elementų, juo patvaresni junginiai pasidaro. Elemento atomų kiekybinis pajėgumas prijungti kito elemento atomus yra nevienodas. Tasai atomų pajėgumas prijungti kitų elementų atomus vadinamas valentingumu. Valentingumo vienetu sutartinai laikomas vandenilio valentingumas. Aplamai, atomo valentingumas yra skaičius, parodantis prijungiamą, atskeliamą ar ekvivalentingą vandenilio atomų kiekį.

Labai dažnai atomų jungimasis į molekules aiškinamas elektrostatinių jėgų veikimu, kurios atsiranda kaip teigiamų ir neigiamų elektrinių įlydžių atomuose padarinys. Tuo būdu tenka kalbėti apie teigiamą ir neigiamą valentingumo ženklą. Valentingumas be ženklo vadinamas formaliniu, o su teigiamu ar neigiamu ženklu — elektrocheminiu. Be elektrocheminio valentingumo chemijoje yra žinomos ir kitokios valentingumo

rūšys, vadinamos labai bendru kovalentingumo pavadinimu. Kai junginyje pasireiškia kovalentiniai ryšiai, tai junginys vadinamas kompleksiniu, o nesant kovalentinių ryšių — paprastu. Vienu valentingumo ryšiu sujungtos molekulės dalys vadinama ekvivalentu, o grammolekulės — gramekvivalentu. Aplamai, gramekvivalentas yra medžiagos kiekis, prijungiantis arba ekvivalentingas 1,008 g vandenilio.

Visi aktingi elementai, priklausomai nuo sąlygų, keičia elektrocheminį valentingumą. Elektrocheminio valentingumo didėjimas vadinamas oksidacija, o mažėjimas — redukcija.

Daugelis medžiagų tirpsta vienos kitose ir duoda vienalytes sistemas, vadinamas tirpalais. Ištirpusios medžiagos kiekis (tirpinys) tūrio (kartais svorio) vienete vadinamas koncentracija, o sotaus tirpalo koncentracija vadinama tirpumu. Chemijoje koncentracija žymima laužtiniais skliaustais. Kai tirpiklis įsakmiai nenurodomas, tai visada reikia suprasti vandeninį tirpalą.

Sulydytos arba vandenyje ištirpusios medžiagos gali skilti į ionus. Skylančios į ionus medžiagos vadinamos elektrolitais. Elektrolitinės disociacijos reakcijos, kaip ir daugumas kitų cheminių reakcijų, neina iki galo, bet baigiasi tam tikra dinamine pusiausvyra, kurioje abipusiai reakcijos greičiai yra lygūs. Reakcijos greičiu vadiname sureagavusios per laiko vienetą medžiagos kiekį.

Elektrolitai, atskeliantieji vandenilio ionus, vadinami rūgštimis, o atskeliantieji hidroksilo ionus — šarmais. Rūgštys ir šarmai nevienodu laipsniu suskyla į ionus. Suskilimo į ionus laipsnis praskiestame tirpale nusako rūgšties ir šarmo stiprumą. Stiprios rūgštys ir stiprūs šarmai praskiestuose tirpaluose, praktiškai imant, visiškai suskyla į ionus, o silpnos rūgštys ir silpni šarmai prask. tirpaluose tik iš dalies esti ionų pavidalu.

Tirpalai skirstomi į tikruosius ir koloidinius. Tikrajame tirpale ištirpusi medžiaga esti atskirų molekulių arba ionų pavidalu. Koloidiniame tirpale ištirpusi medžiaga sudaro stambias daleles, susidedančias iš keliasdešimt arba iš kelių

šimtų molekulių. Koloidiniai tirpalai vadinami zoliais, o iš zolių išsiskyrusi kieta medžiaga vadinama geliu.

Kietos medžiagos esti amorfinės arba kristalinės. Amorfinė medžiaga sudaro netaisyklingus gabalus, kurių savumai yra visomis kryptimis vienodi. Kristalai turi daugiau ar mažiau taisyklingas formas. Kristalų medžiagos savumai priklauso nuo krypties. Mažiausia kristalo dalis, turinti visus didelio kristalo simetrijos elementus, vadinama elementarine gardele. Elementarinės gardelės forma, lygiai kaip ir kristalo forma, yra daugelio medžiagų būdingas savumas.

Nepaprastas chemiškų individų gausumas, specifika ir įvairios jų vartojimo sritys vertė tų individų tyrimą paskirstyti tarp atskirų chemijos mokslo šakų. Anglies junginiai vaidina ypatingą vaidmenį gyvojoje gamtoje ir savo savumais išsiskiria iš kitų elementų junginių tarpo. Chemijos šaka, nagrinėjanti anglies junginius, vadinama organine chemija, o visų kitų elementų junginiai priskiriami neorganinei chemijai. Neorganinės chemijos tikslas yra neorganinių medžiagų gavimas ir jų naudojimas. Norint įvairias medžiagas pasigaminti ir jas naudoti, reikia žinoti tų medžiagų savumus, žaliavas, jų radimo vietas ir gavimo būdus. Todėl neorganinės chemijos turinį sudaro neorganinėms medžiagoms gauti žaliavų, jų gavimo būdų, medžiagų savumų ir vartojimo aprašymas. Neorganinės chemijos sritis yra plati, ji apima keliasdešimt tūkstančių individų, turinčių skirtingus savumus. Aprėpti tokį didelį faktinosios medžiagos kiekį galima tik atitinkamos klasifikacijos pagalba. Toji klasifikacija — tai Mendeliejevo periodinė elementų sistema, kuri, klasifikuodama elementus, tuo pačiu klasifikuoja ir jų tarpusavius junginius.

II. MENDELIEJEVO PERIODINĖ ELEMENTŲ SISTEMA

1. PERIODINĖS SISTEMOS CHARAKTERISTIKA

Periodinės sistemos pavadinimas yra kilęs iš sistemoje surašytų elementų savumų p e r i o d i n i o kartojimosi. Toji sistema suskirsto elementus į jų n a t ū r a l i a s grupes ne tik pagal elementų savumų panašumą, bet ir pagal tų elementų atomų vidujines struktūras. Mendeliejevas sudarė periodinę elementų sistemą, laikydamas elementų savumus atominio svorio periodine funkcija. Dabartiniu metu yra nustatyta, kad e l e m e n t ų s a v u m a i y r a a t o m i n i o n u m e r i o f u n k c i j a. Chemijos raidoje periodinės sistemos sudarymo pagrindas pasikeitė, bet sistema liko tokia pat, nes elementų eilė, pagal didėjantį atominį numerį, sudaro (su keliomis išimtimis) tokią pat elementų eilę su didėjančiais atominiais svoriais.

Laikant atominį svorį sistemos pagrindu, keturios elementų poros sudaro išimtis, būtent: $18\,A_{39,99}$ ir $19\,K_{39,09}$, $27\,Co_{58,94}$ ir $28\,Ni_{58,7}$, $52\,Te_{127,6}$ ir $53\,J_{126,9}$, $90\,Th_{232,1}$ ir $91\,Pa_{231}$. Tatai matyti 1-je lentelėje, kurioje pagal didėjantį atominį numerį surašyti elementai yra suskirstyti į natūralias grupes arba periodus. Periodinės sistemos periodai žymimi arabų skaitmenimis. Pirmąjį periodą sudaro tik du elementai — H ir He. Tasai periodas savo pažymėjimo neturi. Sekantieji du periodai, t. y., 1-asis ir 2-asis turi po aštuonis elementus, 3-iasis ir 4-asis — po 18-ka elementų, 5-asis periodas turi 32 elementus, o šeštasis — yra nepilnas. Pilnuose perioduose esantieji elementų kiekiai santykiauja kaip $2 : 8 : 18 : 32$ arba kaip $2 \cdot 1^2 : 2 \cdot 2^2 : 2 \cdot 3^2 : 2 \cdot 4^2$. Matyti, kad elementų skaičių perioduose nusako labai paprastas dėsnis.

Elementai

Atominis numeris	Atominis svoris	Pavadinimas		Ženklas
		Lietuviškas	Tarptautinis	
1	1,008	Vandenilis	Hidrogenium	H
2	4,00	Helis	Helium	He
3	6,94	Litis	Litium	Li
4	9,02	Berilis	Berilium	Be
5	10,82	Boras	Borum	B
6	12,01	Anglis	Carboneum	C
7	14,008	Azotas	Nitrogenium	N
8	16,00	Deguonis	Oksigenium	O
9	19,00	Fluoras	Fluorum	F
10	20,183	Neonas	Neonum	Ne
11	22,997	Natris	Natrium	Na
12	24,32	Magnis	Magnesium	Mg
13	26,97	Aliuminis	Aliuminium	Al
14	28,06	Silicis	Silicium	Si
15	31,02	Fosforas	Phosphorus	P
16	32,06	Siera	Sulphur	S
17	35,457	Chloras	Chlorum	Cl
18	39,994	Argonas	Argonum	A
19	39,096	Kalis	Kalium	K
20	40,08	Kalcis	Calcium	Ca
21	45,1	Skandis	Scandium	Sc
22	47,9	Titanas	Titanium	Tj
23	50,95	Vanadis	Vanadium	V
24	52,01	Chromas	Chromium	Cr
25	54,93	Manganas	Manganum	Mn
26	55,84	Geležis	Ferrum	Fe
27	58,94	Kobaltas	Cobaltum	Co
28	58,69	Nikelis	Niccolum	Ni
29	63,57	Varis	Cuprum	Cu
30	65,38	Cinkas	Zincum	Zn
31	69,72	Galis	Galium	Ga
32	72,6	Germanis	Germanium	Ge

Atominis numeris	Atominis svoris	Pavadinimas		Ženklas
		Lietuviškas	Tarptautinis	
33	74,91	Arsenas	Arsenicum	As
34	78,96	Selenas	Selenium	Se
35	79,916	Bromas	Bromum	Br
36	83,7	Kriptonas	Kriptonum	Kr
37	85,44	Rubidis	Rubidium	Rb
38	87,63	Stroncis	Stroncium	Sr
39	88,92	Itris	Yttrium	Y
40	91,22	Cirkonis	Zirconium	Zr
41	92,91	Niobis	Niobium	Nb
42	96,0	Molibdenas	Molybdaenum	Mo
43		Mazuris	Mazurium	Ma
44	101,7	Rutenis	Ruthenium	Ru
45	102,92	Rodis	Rhodium	Rh
46	106,7	Paladis	Palladium	Pd
47	107,88	Sidabras	Argentum	Ag
48	112,41	Kadmis	Cadmium	Cd
49	114,76	Indis	Indium	In
50	118,7	Alavas	Stannum	Sn
51	121,76	Stibis	Stibium	Sb
52	127,4	Teluris	Tellurium	Te
53	126,92	Jodas	Iodum	I
54	131,3	Ksenonas	Xenonum	X
55	132,91	Cezis	Caesium	Cs
56	137,36	Baris	Barium	Ba
57	138,92	Lantanas	Lantanum	La
58	140,13	Ceris	Cerium	Ce
59	140,92	Prazeodimis	Praeseodymium	Pr
60	148,27	Neodimis	Neodymium	Nd
61		Ilinis	Illinium	Il
62	150,43	Samaris	Sammarium	Sm
63	152,0	Europis	Europium	Eu
64	156,9	Gadolinis	Gadolinium	Gd
65	159,2	Terbis	Terbium	Tb
66	162,46	Disprozis	Dysprosium	Dy
67	163,5	Holmis	Holmium	Ho

Atominis numeris	Atominis svoris	Pavadinimas		Ženklas
		Lietuviškas	Tarptautinis	
68	167,64	Erbis	Erbium	Er
69	169,4	Tulis	Thulium	Tu
70	173,04	Iterbis	Ytterbium	Yb
71	175,0	Lutecis	Lutecium	Lu
72	178,6	Hafnis	Hafnium	Hf
73	180,88	Tantalas	Tantalum	Ta
74	184,0	Volframas	Wolframium	W
75	186,31	Renis	Rhenium	Re
76	191,5	Osmis	Osmium	Os
77	193,1	Iridis	Irridium	Ir
78	195,23	Platina	Platinum	Pt
79	197,2	Auksas	Aurum	Au
80	200,61	Gyvsidabris	Hydrargyrum	Hg
81	204,39	Talis	Thallium	Tl
82	207,21	Švinas	Plumbum	Pb
83	209,0	Bismutas	Bismutum	Bi
84	210,0	Polonis	Polonium	Po
85	—	—	—	—
86	222,0	Radonas	Radonum	Rn
87	—	—	—	—
88	226,05	Radis	Radium	Ra
89	227,0	Aktinis	Aktinium	Ac
90	232,12	Toris	Thorium	Th
91	231,0	Protaktinis	Protactinium	Pa
92	238,14	Uranas	Uranium	U

Periodinėje elementų sistemoje (2 lent.), neskaitant bevardžio periodo (H ir He), pirmuose dviejuose perioduose kas 8-tas, o sekančiuose dviejuose kas 18-tas elementas yra labai panašūs. Tuo būdu sistema turi mažuosius ir didžiuosius periodus. Mažieji periodai (1-asis ir 2-asis) surašyti vienas po kitu sudaro 8 stulpelius arba grupes (nuo 0 iki VII). Panašiai grupuojant didžiuosius periodus, kiekviename jų nebeužtenka vietų trims elementams ir tie elementai nukeliami į atskirą VIII-tą

Periodai	Grupės								
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		^{1}H							
	^{2}He	1,0078							
1	4,002	^{3}Li	^{4}Be	^{5}B	^{6}C	^{7}N	^{8}O	^{9}F	
	^{10}Ne	6,94	9,02	10,82	12,01	14,01	16,00	19,00	
2	20,18	^{11}Na	^{12}Mg	^{13}Al	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl	
	^{18}A	23,00	24,32	26,97	28,06	31,02	32,06	35,46	
3	39,94	^{19}K	^{20}Ca	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe ^{27}Co ^{28}Ni
		39,10	40,08	45,10	47,90	50,95	52,01	54,93	55,84 58,94 58,69
		^{29}Cu	^{30}Zn	^{31}Ga	^{32}Ge	^{33}As	^{34}Se	^{35}Br	
	^{36}Kr	63,57	65,38	69,72	72,60	74,91	78,96	79,92	
4	83,7	^{37}Rb	^{38}Sr	^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Ma	^{44}Ru ^{45}Rh ^{46}Pd
		85,48	87,63	88,92	92,22	92,91	95,95	98	101,7 102,92 106,7
		^{47}Ag	^{48}Cd	^{49}In	^{50}Sn	^{51}Sb	^{52}Te	^{53}I	
	^{54}Xe	107,88	112,41	114,76	118,7	121,76	127,61	126,92	
5	131,3	^{55}Cs	^{56}Ba	^{57}—^{71}	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os ^{77}Ir ^{78}Pt
		132,9	137,36	Lantanidai	178,6	180,88	184,0	186,31	190,2 193,1 195,23
		^{79}Au	^{80}Hg	^{81}Tl	^{82}Pb	^{83}Bi	^{84}Po	^{85}—	
	^{86}Rn	197,2	200,61	204,39	207,21	209,0	210		
6	222	^{87}—	^{88}Ra	^{89}Ac	^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U		
			226,05	227	232,12	231	238,14		

Lantanidai:	^{57}	^{58}	^{59}	^{60}	^{61}	^{62}	^{63}	^{64}	^{65}	^{66}	^{67}	^{68}	^{69}	^{70}	^{71}
	La	Ce	Pr	Nd	Il	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
	138,9	140,1	140,9	144,3	—	150,4	152,0	156,9	159,2	162,5	163,5	167,2	169,4	173,0	175,0

grupę. 5-jo periodo trys elementai taip pat iškeliami į VIII-tą grupę. Be to 14 elementų, vadinamųjų lantanidų (nuo 59 iki 71), iškeliama sistemos apačion, nes visi lantanidai yra tiek panašūs į lantaną, kad juos visus reikėtų talpinti sykiu su lantanu. VIII-sios grupės sudarymas pateisinamas tuo, kad visi tie 9 elementai yra panašūs. Bevardžio periodo vandenilis talpinamas I-je grupėje prie metalų, nes cheminiai H savumai yra panašūs į metalų savumus, nors patsai vandenilis yra metaloidas. Bevardžio periodo elementas He talpinamas nulinėje grupėje drauge su kitais neaktingais elementais. Nuo I-os iki VII-os grupės visi elementai pagal jų savumų panašumą skirstomi į pagrindines ir į šalutines pagrupes. Kraštinėse grupėse (I ir VII) atskiras pagrupes sudarančių elementų savumai yra labai skirtingi. Einant sistemos vidurin, tie savumų skirtumai mažėja ir IV-je grupėje beveik visai išnyksta. Pagrindinių pagrupių elementai yra skaitlingesni, nes mažųjų periodų visi elementai patenka į pagrindines pagrupes. Pagrindinėse pagrupėse sistemos kairėje pusėje yra metalai, o dešinėje — metaloidai. Be to, pagrindinėse pagrupėse metališkumas didėja, einant žemyn, o šalutinėse pagrupėse atvirkščiai, einant aukštyn. Cezis ir rubidis yra aktingiausi metalai, o fluoras, chloras ir deguonis — aktingiausi metaloidai. VIII-sios grupės elementai priklauso šalutinėms pagrupėms. Aplamai, visi šalutinių pagrupių elementai yra metalai. Visi periodinės sistemos elementai suskirstomi į 4-ias rūšis, būtent: (1) vandenilio, (2) pagrindinių pagrupių, (3) šalutinių pagrupių ir (4) lantanidų.

2. PERIODINĖS SISTEMOS REIKŠMĖ

Periodinės elementų sistemos atradimo garbė priklauso didžiajam rusų mokslininkui Dmitrijui Ivanovičiui Mendeliejevui (1834—1907). Mendeliejevo atradimas, paskelbtas jojo genialiame kūrinyje „Chemijos pagrindai“ (1869 m.), apibendrino visą ligi tol chemijos sukauptą eksperimentinę medžiagą, nustatė vidujinį ryšį tarp atskirų elementų ir parodė bendrų dėsnių buvi-

mą, kurie nusako elementų savumus priklausomai nuo jų atominio svorio (numerio).

Kitaip tariant, Mendeliejevas atrado bendrą cheminių elementų ir cheminių procesų vykdymo dėsnį.

Šis atradimas reiškė naują etapą chemijos ir fizikos istorijoje, atnaujino cheminę mąstyseną ir, kaip aukščiausia mokslo viršūnė, ilgam nusakė tolesnį šių mokslų vystymąsi. Kartu jis turėjo rimtą įtaką materialistiniams apibendrinimams gamtos mokslų srityje.

Nūdienė Mendeliejevo periodinė elementų sistema pagrįsta trimis dalykais: (1) stengimusi laikytis natūralios elementų klasifikacijos, (2) manymu, kad elementų savumai priklauso nuo atominio svorio, tiksliau sakant, nuo atominio numerio ir (3) elementų savumų periodiškumu. Dėl tų priežasčių sistemos grupėse ir eilėse (perioduose) surašytų elementų savumai, einant nuo vieno prie kito, kitėja nuosekliai. Todėl kiekvienai sistemos vietai atitinka tam tikri, iš anksto nusakomi savumai, ne tik palaidiems elementams, bet ir tų elementų junginiams.

Mendeliejevo laikais, sistemos sudarymo metu žinomų elementų skaičius buvo žymiai mažesnis negu dabar. Todėl sistemoje buvo palikta daug neužimtų vietų. Ypatingai išgarsėjo boro, aliuminio ir silicio homologų, t. y. į juos panašių elementų, neužimtos vietos. Mendeliejevas nusakė tuomet dar nežinomų 21, 31 ir 32 elementų ir jų junginių savumus. Tuos elementus Mendeliejevas buvo pavadinęs ekaboru, ekaaliuminiu ir ekasiliciu. Netrukus tie elementai buvo atrasti ir pavadinti skandžio, galio ir germanio vardais. Kaip Mendeliejevo spėjimai pasitvirtino germaniui, matyti 3 lentelėje.

3 lent.

	Spėta ekasiliciui	Nustatyta germaniui
Atominis svoris	72,8	72,6
Lyginamasis svoris	5,5	5,46
Chloridas	skystas	skystas
Chlorido lyg. sv.	1,9	1,88
Chlorido vir. temp.	žemiau 100°	83°
Oksido lyg. sv.	4,7	4,7

Mendeliejevo spėjimų pasitvirtinimas išgarsino periodinę elementų sistemą, ir tuo pačiu įrodė, kad sistemos sudarymo pagrindas yra teisingas. Tuo būdu periodinė sistema tapo kelrodžiu, ieškant naujus elementus.

Dabartiniu metu sistemoje beliko dvi neužimtos vietos 85 ir 87 elementų. Tų dviejų elementų atrasti nepavyksta, gali būti, dėl to, kad žemėje jų labai maža, arba jie, t. y. jų branduoliai yra nepatvarūs (radioaktingi).

Pastaraisiais laikais tyrimai atominės energijos srityje yra davę vadinamųjų transuraninių elementų; jie tuo tarpu turi daugiau mokslinės, bet ne cheminės-praktinės reikšmės.

Mendeliejevo sistemoje atspindi realūs elementų ir jų junginių raidos procesai. Elementų radioaktingas skilimas ir naujų elementų susidarymas išreiškiami kaip perėjimai iš vienos sistemos vietos į kitą. Tuo būdu Mendeliejevo dėsnis yra medžiagos raidos dėsnis neorganinėje gamtoje. Tat suprantami savu laiku pasakyti Engelso žodžiai, kad „Mendeliejevas, nesąmoningai pavartodamas Hegelio dėsnį apie kiekybės perėjimą į kokybę, padarė mokslinį žygį, kurį drąsiai galima pastatyti greta Leverjero, išskaičiavusio nežinomos tuomet planetos, Neptuno, orbitą“.[1])

Periodinė sistema surūšiuoja elementus pagal jų cheminius savumus, tiksliau sakant, pagal dėsningą tų savumų kitimą, duoda pilną neorganinės chemijos vaizdą ir tuo labai palengvina pasisavinti neorganinės chemijos žinias.

3. ATOMŲ MODELIAI

Ilgą laiką atomai buvo laikomi nedalomomis, pirminėmis dalelėmis, bet jie pasirodė esą sudėtingos sistemos, susidedančios iš kitų, mažesnių dalelių. Remiantis įvairių mokslininkų eksperimentiniais darbais ir teoriniais samprotavimais buvo sudaryti a t o m ų m o d e l i a i, paaiškinantieji įvairius atomų (elementų) ir net junginių savumus. Iš atomų modelių seka, kad papras-

[1]) E n g e l s a s. Gamtos dialektika, 33 psl. (1940 m. rus. leid.).

čiausiai sudėtas vandenilio atomas, o visų kitų elementų atomai, didėjant jų atominiam numeriui, turi vis painesnes struktūras.

Atomų struktūros tiriamos leidžiant pro medžiagą alfa daleles, t. y. helio atomo branduolius ir tiriant įkaitintų medžiagų išspinduliuotą šviesą (spektrus).

Mat, alfa dalelės įsiskverbia į atomų sferas ir iš tų dalelių judesio taku galima spręsti apie atomus sudarančių dalelių išsidėstymą, mases ir jų įlydžius. Įkaitusių medžiagų spektrų struktūra, be kito, priklauso nuo atomų vidujinės struktūros, todėl iš spektro taip pat galima spręsti apie atomų sudėtį.

Iš atomų struktūros tyrimų seka, kad visi atomai yra sudaryti iš elektriškai teigiamų ir neigiamų dalelių. Teigiamosios dalelės vadinamos b r a n d u o l i a i s, o neigiamosios — e l e k t r o n a i s. Branduoliai yra atomų viduryje, o aplink juos skrieja elektronai. Skirtingų elementų atomų branduoliai yra nevienodi; jie skiriasi savo masėmis ir teigiamų (laisvų) įlydžių skaičiumi. Branduolio teigiamų įlydžių skaičius yra kaip tik a t o m i n i s n u m e r i s. Tat H atomų branduoliai turi vieną elementarinį teigiamą įlydį, He — du, Li — tris ir t. t.

Visų elementų atomų elektronai yra vienodi. Kiekvieno elemento atomuose skriejantis aplink branduolį elektronų skaičius yra lygus elemento atominiam numeriui arba branduolio teigiamų įlydžių skaičiui. Įvairių elementų atomai turi nevienodus elektronų skaičius. Kadangi atomų elektronų (neigiamų) skaičius prilygsta teigiamų branduolio įlydžių skaičių, tai atomai yra neutralios sistemos. Beveik visa atomo masė yra susikaupusi branduolyje, nes elektrono masė, lyginant su branduolių masėmis, yra maža. Elektrono masė sudaro tik 1820-ją dalį lengviausio, t. y. vandenilio, branduolio masės. Palyginti, yra gerai žinomos atomų elektroninės struktūros, bet dar mažai tėra žinių apie branduolius.

Kai kuriais atžvilgiais atomų sistemos primena dangaus kūnų, pvz. saulės, sistemą. Saulė atstoja atomo branduolį, o elektronai — planetas. Tarp saulės ir planetų veikia traukos jėga, o tarp elektronų ir branduolio veikia priešingų elektrinių įlydžių trauka. Elektronai skrieja aplink branduolį, kaip planetos aplink saulę, taip pat e l i p s ė m i s. Tačiau atomo ir saulės sistemos

panašumas yra tik paviršutiniškas, nes tas sistemas sudarančių kūnų masės ir joms proporcingi svoriai yra labai skirtingi, pvz. elektronas sveria $8{,}98 \cdot 10^{-28}$ g, o vandenilio branduolys sveria $1{,}663 \cdot 10^{-24}$ g. Dėl tos priežasties elektronų judesiai atomuose vyksta pagal kokybiškai kitokį dėsningumą (kvantų mechanika), negu planetų skriejimo dėsningumas (klasikinė mechanika).

Judančio elektrono energija negali tolydžio kitėti; jos kitėjimas yra galimas tik šuoliais, t. y. tam tikrais mažiausiais kiekiais, arba energijos kvantais. Mažiausias veikimo kvantas, lygus $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg. sek., yra vadinamas Planko konstanta.

Elektronas juda ne bet kurioje orbitoje, bet tik tokioje, kuri atitinka kvantuojamos energijos reikalavimus, kitaip sakant, elektronas randasi ne bet kuriame, bet tik tam tikrame energijos lygmenyje. Būdamas viename energijos lygmenyje, elektronas neabsorbuoja ir neišspinduliuoja energijos. Elektronas, patekdamas į kitą orbitą, patenka ir į kitą energijos lygmenį ir, priklausomai tų lygmenų didumo, jisai išspinduliuoja arba absorbuoja energiją. Sužadinant atomus, t. y. jų elektronus (aukšta temperatūra, smūgis), jie absorbuoja energiją ir trumpam laikui patenka į aukštesnį energijos lygmenį, bet tuoj vėl grįžta į žemesnį energijos lygmenį ir išspinduliuoja energiją, kurią matome spektro linijos pavidalu. Tuo būdu spektro linijos ir teikia atomo vidujinės struktūros atvaizdą.

Elektronai juda aplink branduolį elipsėmis. Paprasčiausia elipsės forma yra apskritimas, todėl kai kurių elektronų orbitos gali būti ir apskritimai. Elektronų orbitas arba jų nuotolius nuo branduolio atitinka energijos lygmenys. Pirmasis energijos lygmuo (vienkvantinis) vadinamas K lygmeniu, antrasis (dvikvantinis) — L, trečiasis (trikvantinis) — M ir t. t. Energijos lygmenys žymimi raidėmis. Kai elektronas skrieja elipse, tai jo energijos lygmenį galima apibūdinti ne vienu, vadinamuoju pamatiniu, bet drauge ir antruoju, vadinamuoju šalutiniu kvantų skaičiumi. Tatai atitinka didžiąją ir mažąją elipsės ašį. Jei, sakysime, pamatinis kvantų skaičius yra 3, tai šalutinis gali būti 1, 2 ir 3. Tuo būdu, su pamatiniu kvantų skaičiumi 3 yra

galimos trys orbitos, būtent: su 1, su 2 ir 3 šalutiniais kvantų skaičiais. Todėl, pvz., trikvantės ir penkiakvantės elipsės žymimos taip: 3_1, 3_2, 3_3 ir 5_1, 5_2, 5_3, 5_4, 5_5. Čia didysis skaitmuo nusako pamatinį kvantų skaičių, t. y. didžiąją elipsės ašį, o indeksas — šalutinį kvantų skaičių, t. y. mažąją elipsės ašį. Kai pamatinis kvantų skaičius lygus šalutiniam, elipsės ašys susilygina ir elipsė virsta apskritimu.

Elektronai juda t r i j ų m a t a v i m ų erdvėje ir, be to, dar sukasi apiink savo ašį. Todėl daugiaelektroniniams atomams aprašyti nebeužteko pamatinio (n) ir šalutinio (k) kvantų skaičių, bet reikėjo įvesti 4 kvantų skaičius, būtent: n, l, m_l ir m_s. P a m a t i n i a m kvantų skaičiui n palikta buvusioji reikšmė. Vietoje buvusio šalutinio kvantų skaičiaus, žymėto k, buvo įvestas l, laikant $l = k - 1$. Senasis šalutinis kvantų skaičius galėjo turėti tokias sveikų skaičių reikšmes: $k = 1, 2, 3 \ldots . n$. Naujojo š a l u t i n i o kvantų skaičiaus reikšmės gali būti tokios: $l = 0, 1, 2, \ldots (n-1)$.

Vadinamasis m a g n e t i n i s kvantų skaičius m_l yra susietas su magnetiniu elektrono momentu, kylančiu skriejant elektronui orbita. Jisai priklauso nuo orbitos formos. Iš kvantų teorijos seka, kad m_l gali turėti visas sveikų skaičių reikšmes nuo $+ l$ iki $- l$, t. y. gali turėti $2l + 1$ įvairių reikšmių. Pavyzdžiui, kai $l = 4$, tai m_l gali būti lygus $+ 4$, $+ 3$, $+ 2$, $+ 1$, 0, $- 1$, $- 2$, $- 3$ ir $- 4$.

Ketvirtasis, vadinamasis s u k i n i o, arba „spino“ kvantų skaičius žymimas m_s, susietas su elektrono magnetiniu momentu, kylančiu dėl jo sukimosi aplink savo ašį (sukiniu arba „spinu“). Jisai visiems elektronams yra vienodas ir gali turėti $+ \frac{1}{2}$ ir $- \frac{1}{2}$ reikšmes.

Spektrai duoda elektroninės atomų struktūros vaizdą. Klasifikuojant spektrus, vieno sluoksnio elektronai, t. y. elektronai, turintieji tą patį pamatinį kvantų skaičių n, suskirstomi į pagrupes pagal turimus šalutinius kvantų skaičius l, kurių skaitmeninės reikšmės sutartinai pakeičiamos raidėmis:

skaitmeninė reikšmė	0	1	2	3	4
spektroskopinis žymėjimas	s	p	d	f	g.

Sluoksnis		K	L	M	N	O	P	Q
n		1	2	3	4	5	6	7
l		0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2	0 1 2	0
Pagrupė		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
Atom. num.	Elementas							
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
10	Ne	2	2 6					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				
18	A	2	2 6	2 6				
19	K	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2			

Sluoksnis		K	L	M	N	O	P	Q
n		1	2	3	4	5	6	7
l		0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2	0 1 2	0
Pagrupė		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
Atom. num.	Elementas							
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3			
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Ma	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1		
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 9	1		
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2	
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6 1	2	
61	Il	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6 1	2	

Sluoksnis		K	L	M	N	O	P	Q
n		1	2	3	4	5	6	7
l		0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2	0 1 2	0
Pagrupė		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
Atom. num.	Elementas							
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6 1	2	
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6 1	2	
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2	
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2	
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2	
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2	
69	Tu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6 1	2	
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6 1	2	
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85	—	—	— —	— — —	— — — —	— — —	— —	
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	—	—	— —	— — —	— — — —	— — —	— —	—
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 3	2
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 4	2

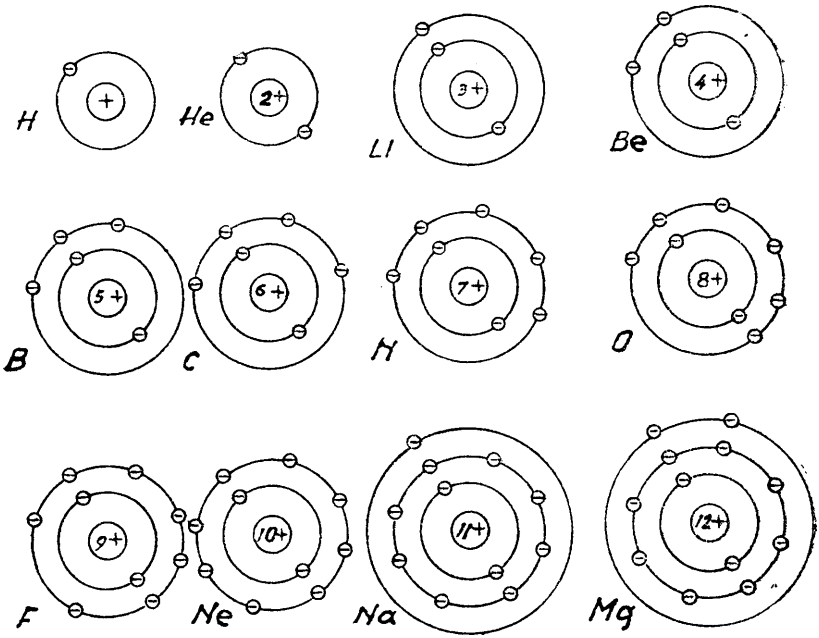
Elektronai skrieja aplink branduolį ne vienodais atokumais, bet yra pasiskirstę sluoksniais pagal energijos lygmenis. Elektronų skaičiai sluoksniuose nusakomi tam tikru dėsniu. Pirmasis prie branduolio elektronų sluoksnis gali turėti ne daugiau dviejų, tolimesnis — ne daugiau 8-ių, dar tolimesnis — ne daugiau 18-os elektronų ir t. t. Tatai vaizduoja 4 lent.

Atomai yra medžiagos dalelės. Atomų, kaip medžiagos dalelių, savumus nulemia visų pirma paviršiaus struktūra. Todėl išlaukinio sluoksnio elektronai turi daugiausia reikšmės atomų cheminiams savumams. Išlaukiniuose sluoksniuose esti nuo 1 iki 8 elektronų. Išlaukinio sluoksnio 8 elektronai sudaro patvarią sistemą, todėl Ne, A, Kr, X ir Rn yra neaktingi elementai. Helis, turėdamas iš viso tik du elektronu, yra taip pat neaktingas, nes He turimas vienintelis elektronų sluoksnis yra užpildytas. Visi aktingieji elementai turi išlaukiniuose sluoksniuose nuo 1 iki 7 elektronų, kurių netekę (reaguojant) įgyja valentingumą nuo + 1 iki + 7. Jei elementai reaguoja gaudami elektronų ir užpildydami nepilnus elektronų sluoksnius iki 8, tai įgyja valentingumą nuo minus 7 iki minus 1. Vandenilis turi tik vieną elektroną pirmame sluoksnyje, todėl reaguodamas gali netekti vienintelio elektrono arba įgyti vieną, nes to sluoksnio elektronų skaičiaus riba yra 2. Pirmuoju atveju H įgyja valentingumą + 1, o antruoju — minus 1.

Tuo būdu atomų modeliai paaiškina cheminę trauką, kaip atomų stengimąsi įgyti patvarias išlaukinių elektronų sluoksnių (neaktingų elementų) struktūras, o valentingumą — kaip prarastų arba gautų elektronų skaičių.

Nors elektronų takai yra elipsės, bet paprastumo dėliai atomų modeliuose, jie vaizduojami apskritimais. Tuo būdu H, He, Li, B, C, N, O, F, Ne, Na ir Mg atomų modeliai atrodo, kaip *1* pav. pavaizduota. Vaizduojant junginių struktūras nepatogu naudotis atomų modeliais, todėl vietoj modelių dažnai rašomi elementų ženklai, pažymint taškais išlaukinio sluoksnio elektronų skaičių, pvz.:

$$H^{\cdot}\quad He{:},\quad Li^{\cdot},\quad B{:},\quad C{:},\quad :N{:},\quad O{:},\quad :F{:},\quad Na^{\cdot},\quad Mg{:}$$ ir t.t.



1 pav. H, He, Li, Be, B, Ç, N, O, F, Ne, Na, Mg atomų struktūros

Atomų spektrai susideda iš linijų, o molekulių spektrai — iš bruožų, sudarytų iš daugelio arti esančių linijų. Atskiri bruožai atitinka molekulių perėjimus iš vienos energetinės būsenos į kitą. Spektrų bruožai vaizduoja molekulių sukimąsi ir atomų virpėjimus molekulėse. Be to, į bruožus atsiliepia cheminių ryšių (tarp atomų) stiprumas molekulėse. Todėl bruožų spektrų analizė dažnai įgalina apskaičiuoti molekulių disociacijos (skilimo) energiją ir nustatyti atomų padėtį molekulėje.

Iš atomų spektrų analizės sudaryti atomų modeliai, lygiai kaip ir iš molekulinių spektrų sudarytos molekulių struktūros, neduoda galutinio atomų ir molekulių struktūrų vaizdo, bet vis tik įgalina įsigyti teisingą svarbiausių tų struktūrų požymių supratimą. Taip ir reikėtų žiūrėti į atomų ir molekulių modelius.

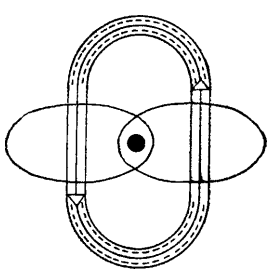
Sudarant atomų modelius, elektronai laikomi medžiagos dalelėmis. Tačiau atomų struktūros teorijų raida iškėlė pagrįstą

mintį, kad judantis elektronas turi bangos savumų, lygiai kaip ir elektromagnetinės bangos turi medžiagos dalelių savumų. Yra net nustatyta kiekybinė prikiausomybė tarp medžiagos dalelių ir bangos savumų. Bangų mechanikos metodai išsprendė eilę atominių problemų, kurių kitais metodais išspręsti nepavyko. Tačiau tasai metodas, būdamas daugiau matematinis negu fizinis, yra sunkus, nevaizdingas ir vis dar nelabai mėgiamas.

4. ATOMŲ MODELIAI IR VALENTINGUMO RYŠIAI

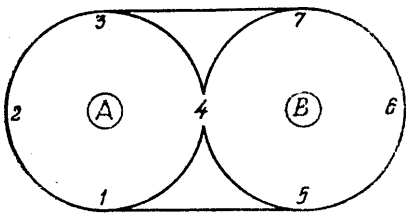
Visais laikais buvo stengiamasi išaiškinti prigimtis jėgų, sujungiančių atomus į molekules. Chemijos raida žino įvairius mėginimus tiems valentingumo ryšiams išaiškinti. Šių laikų žinios apie atomų struktūras ir sudaryti atomų modeliai labai palengvino suprasti cheminio aktingumo priežastis bei veikiančius tarpatominius ryšius junginių molekulėse. Tačiau reikia neužmiršti, kad „žmogiškas priežasties ir padarinių supratimas visada šiek tiek suprastina objektyvią gamtos reiškinių sąsają" *(Leninas)*.

Elektronas, skriedamas orbita ir sukdamasis aplink savo ašį, sukelia magnetinį lauką. Tuo būdu kiekviena atome esanti elektrono orbita yra mažas magnetas. Priešingi magnetų poliai prisitraukia ir pasidaro patvaresnė sistema. Elektronų orbitos taip pat turi pasislinkti. Pvz. helio atome esančios dviejų elektronų orbitos viena kitos atžvilgiu turi būti taip orientuotos, kad magnetinės linijos užsidarytų, kaip pavaizduota 2 pav. Magnetinėms jėgų linijoms užsidarius (susijungus), elektronai sudaro patvarią, neaktingą sistemą. Iš neaktingų dujų (nulinės grupės elementų) elektroninių struktūrų patvarumo reikia spręsti, kad visos jų elektronų orbitos yra s u p o r u o t o s kaip helio atome.



2 pav. He elektronų orbitų magnetinės linijos

Apskaičiuota, kad, atomams jungiantis į molekules, orbitų suporavimas duoda tik nežymią dalį energijos, todėl vien tik skirtingų atomų elektronų orbitų suporavimu negalima išaiškinti valentingumo ryšių molekulėse. Iš viso valentingumo ryšius tenka aiškinti, remiantis susidarančių molekulių savumais, ne vienodai. Pvz. H_2 molekulės susidarymą galima išaiškinti abiems atomams bendro elektronų porio susidarymu. Tebūna vieno H atomo branduolys A ir elektronas a, o kito H atomo branduolys B ir elektronas b (*3* pav.). Turint galvoje, kad branduoliai A ir B bei elektronai a ir b yra visiškai vienodi, tai, susidūrus dviems H atomams, yra galimas nuolatinis pasikeitimas elektronais:



3 pav. H_2 modelis

$$A\,a + B\,b \rightleftarrows A\,b + B\,a.$$

Kitaip sakant, abudu elektronai tampa bendri abiems branduoliams. Elektronų takai gali būti aštuoniukės arba elipsės pavidalo. Jei pradinės elektronų padėtys būtų 3 ir 5, tai sekančias elektronų padėtis galima išreikšti I arba II variantu:

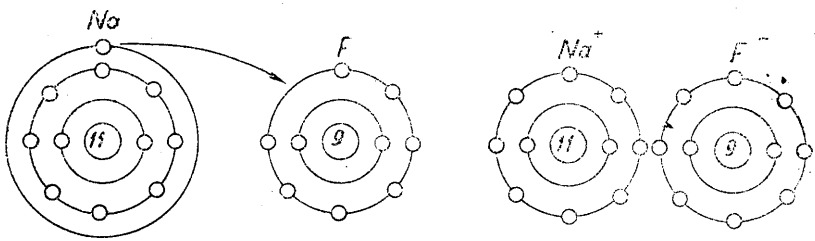
I	II
a: 3, 4, 5, 6, 7, 4, 1, 2, 3	a: 3, 7, 6, 5, 1, 2, 3
b: 5, 6, 7, 4, 1, 2, 3, 4, 5	b: 5, 1, 2, 3, 7, 6, 5

I-ojo ar II-ojo varianto tikimybė priklauso nuo elektronų sukinių (spinų) orientacijos. Kai sukiniai vieno tipo arba lygiagretūs (sukasi į vieną pusę), tai elektronai stumiasi vienas nuo kito ir juda elipse (II variantas), o kai sukiniai ne vienodo tipo (sukasi į priešingas puses) arba antilygiagretūs, tai kilusios magnetinės jėgos traukia elektronus vieną prie kito ir elektronai juda aštuoniuke (I variantas).

Bendra elektronų pora (iš abiejų atomų) sudaro valentingumo ryšį tarp dviejų atomų. H_2 molekulės atveju tokia elektronų

pora priklauso abiems molekulės atomams vienodai. To pasėkoje atsiradęs valentingumo ryšys vadinamas n e p o l i n i u.

Dažnai tokie susiporavę elektronai esti pritraukti vieno atomo, kitaip tariant, vieno atomo elektronas turi išeiti iš savo atomo ir patekti į kitą molekulės atomą. Tokiu atveju atomai įgyja įlydžius, tampa ionais (molekulėje) ir atsiranda vadinamasis i o n i n i s ryšys. Tokio ryšio susidarymą NaF molekulėje vaizduoja *4* pav. Ioninis ryšys atsiranda tarp atomų, turinčių skirtingas priginitis (metalai — metaloidai).



4 pav. NaF pasidarymas

Trečios rūšies, arba p o l i n i s, ryšys atsiranda tada, kai elektronų pora yra pasistūmusi vieno atomo link, bet ne tiek, kad susidarytų atskiri ionai. Tokių elektronų orbitos priklauso abiems atomams. Tos rūšies valentingumo ryšiai esti vadinamuose k o m p l e k s u o s e. Polinis ir nepolinis ryšys dažnai vadinamas bendru k o v a l e n t i n i o ryšio pavadinimu.

Labai svarbus valentinio ryšio rodiklis yra jo e n e r g i j a, t. y. energijos kiekis, atsipalaiduojantis susidarant ryšiui, arba darbo kiekis, reikalingas ryšiui nutraukti. Ryšio energija nusako ryšio stiprumą. Dažniausiai ryšio energija skaičiuojama g r a m m o l e k u l e i, arba $6{,}02 \cdot 10^{23}$ ryšiams, ir išreiškiama kilogramkalorijomis (kkal). Ryšio energijos didumai esti labai įvairūs, pvz. H—H yra lygi 104 kkal, o Cl—Cl — lygi 58 kkal. Iš to seka, kad H_2 molekulė yra žymiai patvaresnė (ryšys stipresnis), negu Cl_2 molekulė.

5. PERIODINĖ SISTEMA IR ATOMŲ MODELIAI

Mendeliejevas sudarė periodinę elementų sistemą dar tais laikais, kada apie elektronines atomų struktūras ir apie atomų modelius nieko nebuvo žinoma. Tačiau iš elektroninės struktūros sudaryti atomų modeliai ne tik kad nesugriovė periodinės sistemos, bet ją padarė aiškesnę. Periodinės sistemos grupių (nuo I iki VII) numeris atitinka išlaukinio sluoksnio elektronų skaičių. Periodinės sistemos periodai atitinka elektronų sluoksnius. Tuo būdu periodinėje sistemoje esančius nesklandumus paaiškina atomų modeliai, kaip natūralių elementų periodų nesilaikymo padarinius.

Elementų skaičiai pilnuose sistemos perioduose ir elektronų skaičiai pilnuose sluoksniuose yra tie patys, jie išreiškiami tuo pačiu paprastu dėsniu, būtent:

$$2 : 8 : 18 : 32, \text{ arba kaip}$$
$$2 \cdot 1^2 : 2 \cdot 2^2 : 2 \cdot 3^2 : 2 \cdot 4^2.$$

Elementų atomų cheminius savumus nulemia išlaukiniame sluoksnyje esantieji elektronai, o tatai atitinka grupės numerį. Pilnus elektronų išlaukinius sluoksnius turi periodinės sistemos nulinės grupės elementai, o nuo I-os iki VII periodinės sistemos grupių elementai turi išlaukiniuose sluoksniuose atitinkamai nuo vieno iki 7-ių elektronų. Kadangi svarbus yra išlaukiniuose sluoksniuose esantis elektronų skaičius, lemiantis elementų savumus, tai periodinė sistema savotiškai atstoja atomų modelius, nes sistemos grupės numeris parodo elektronų skaičių išlaukiniame sluoksnyje ir tuo pačiu jo galimus normalius valentingumus.

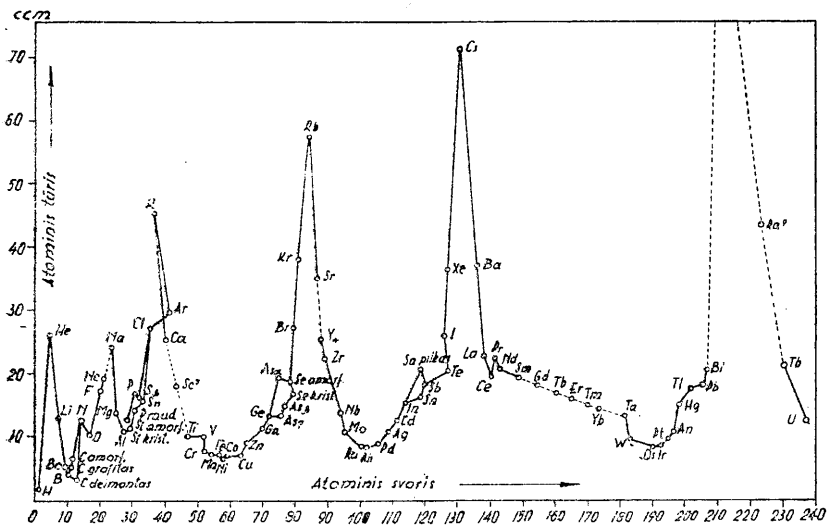
Laikyti galvoje atomų modelius ir atsiminti jų elektronų pasiskirstymą yra sunku. Periodinė sistema atstoja atomų modelius ir tuo labai palengvina studijuoti chemiją. Čia ir yra viena svarbiausių Mendeliejevo periodinės sistemos praktinių reikšmių.

6. PERIODINIAI ELEMENTŲ SAVUMAI

Atominis tūris. Elemento atominio svorio ir lyg. sv. santykis vadinamas atominiu tūriu:

$$\text{Atominis tūris} = \frac{\text{Atominis svoris}}{\text{Lyg. sv.}}.$$

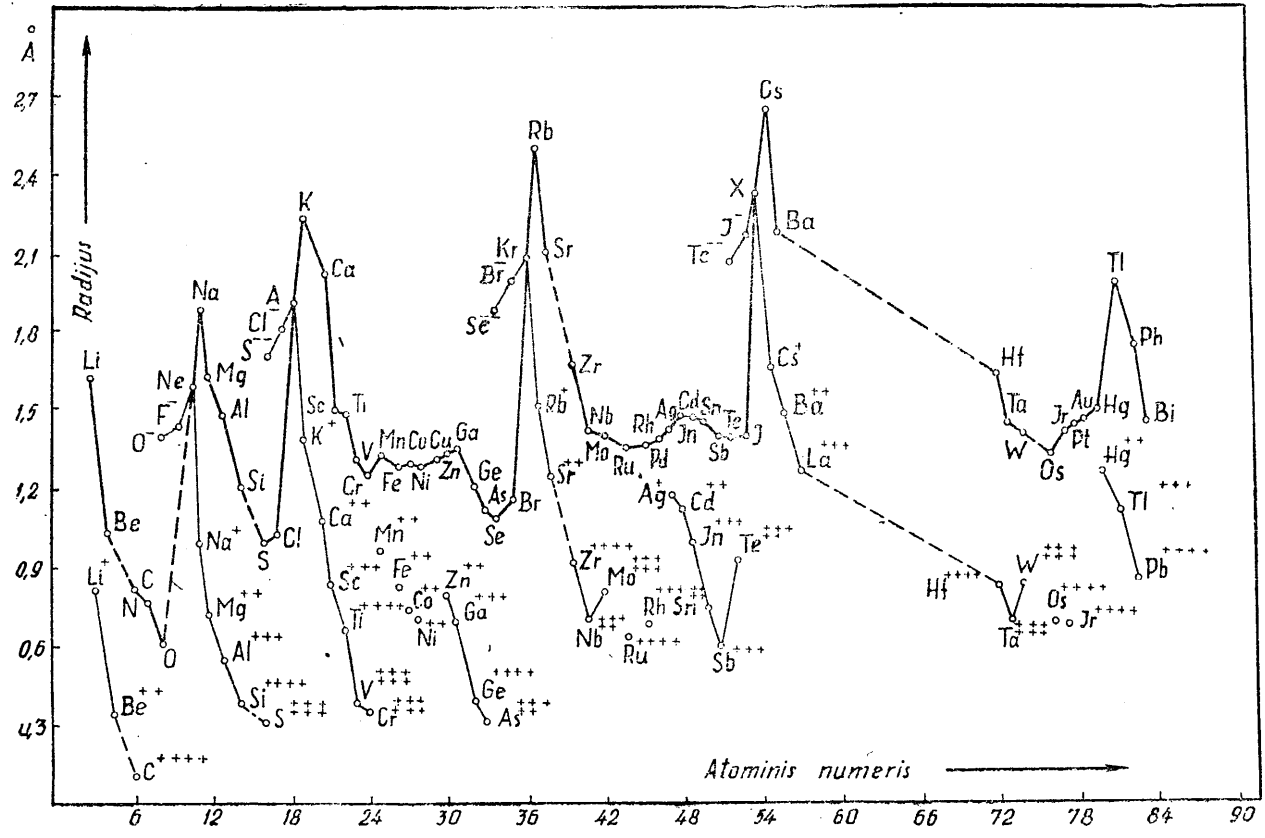
Atominis tūris yra palyginamasis atomų užimamų tūrių matas. Tai yra periodinė atominio numerio arba atominio svorio funk-



5 pav. Atominiai tūriai

cija. Atominio tūrio periodiškumą vaizduoja *5* pav. Kai kurie elementų savumai, kaip vir. ir lyd. temp., priklauso iš dalies nuo atominio tūrio.

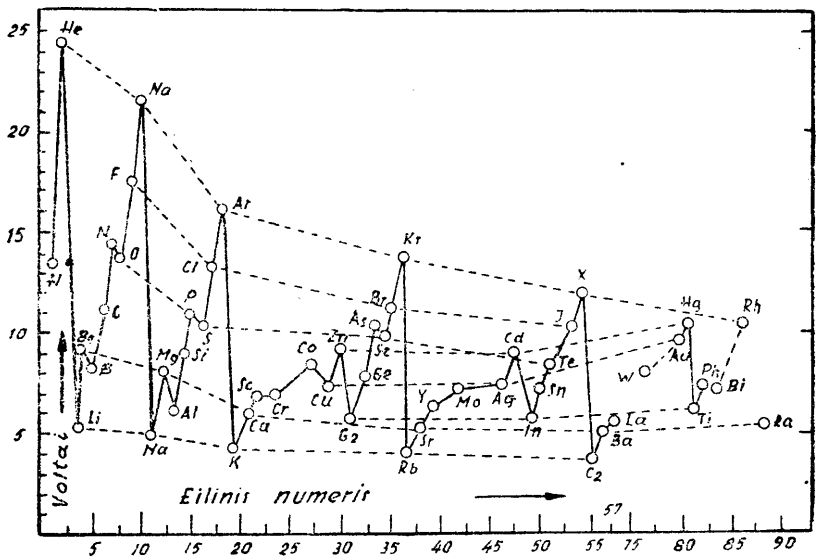
Tariamasis jonų ir atomų radijusas. Tariamuosius radijusus reikia suprasti kaip iono ir atomo veikimo sferą. Tariamieji radijusai yra didesni už tikruosius, nes atomai ir jonai negali vienas kito paliesti dėl jų elektronų stūmimosi. Tariamieji radijusai elementų atomuose ir jonuose kinta periodiškai. Tatai pavaizduoja *6* pav. Be to, iš paveikslėlio matyti, kad to paties atomo teigiamo



6 pav. Tariamieji atomų ir jonų radijusai

iono radijusas yra mažesnis, o neigiamo — didesnis, negu neutralaus atomo. Tatai ir suprantama, nes neutralus atomas tampa teigiamu ionu, netekęs elektronų, o neigiamu — gavęs elektronų, o nuo elektronų kiekio priklauso atomo tūris ir tuo pačiu radijusas, kurio didumas lemia daugelį atomo savumų, pvz. deformaciją.

Ionizacijos potencialas. Elektronai yra tam tikra jėga traukiami atomo branduolio. Atplėšiant elektroną iš atomo, reikia pavartoti tam tikras energijos kiekis, vadinamas ionizacijos



7 pav. Ionizacijos potencialai

potencialu. Ionizacijos potencialas matuojamas voltais, tai yra taip pat periodinė atominio (eilinio) numerio funkcija. Ionizacijos potencialo periodiškumą, atplėšiant vieną elektroną, vaizduoja 7 pav.

Mažiausius ionizacijos potencialus turi aktingieji metalai, kaip Cs, Rb, K, o didžiausius — neaktingieji elementai. Tai reiškia, kad aktingieji metalai lengvai virsta teigiamais ionais, o neaktingieji — labai sunkiai. Tuo būdu ionizacijos potencialo didumas rodo elemento chemišką aktingumą.

7. NEPERIODINIAI ELEMENTŲ SAVUMAI

Ne visi elementų savumai kinta periodiškai. Tačiau ir neperiodiniai savumai yra svarbūs ir būdingi atskiriems elementams.

Vir. ir lyd. temperatūros. Kai elementų atomai yra arti vienas kito, tai vieno atomo branduolys gali veikti, t. y. pritraukti, kito atomo elektronus. Kintant agregatinei būsenai, kinta medžiagos užimamas tūris, o su juo ir atokumai tarp atomų. Iš to plaukia, kad elementų lyd. ir vir. temperatūros turi priklausyti nuo atominio tūrio. Ir iš tikrųjų lyd. temperatūros kyla mažėjant atominiam tūriui. Tačiau nėra griežtos priklausomybės lyd. ir vir. temperatūrų nuo atominio tūrio. Todėl elementų lyd. ir vir. temperatūros nustatomos eksperimentiškai.

Lydymo temperatūra (C°) — 5 lent.

C	3500	Ti	1800	Ag	961	Cd	321	Cs	28
W	3370	Cr	1800	Ra	960	Tl	303	Br	— 7,3
Re	3170	Pt	1773	Ge	959	Bi	271	Hg	— 39
Ta	3000	V	1710	Ca	851	Sn	232	Rn	— 71
Os	2700	Pd	1555	La	826	Se	220	Cl	— 102
Mo	2625	Fe	1535	As	817	Li	186	X	— 111
Nb	2500	Co	1490	Sr	771	Zn	156	Kr	— 156
Ru	2450	Ni	1455	Ba	704	S	119	A	— 189
Ir	2440	Si	1413	Al	659	J	113	N	— 210
B	2300	Be	1285	Mg	651	Na	98	O	— 218
Hf	2200	Mn	1250	Sb	631	K	63	F	— 223
Rh	1966	U	1150	Te	452	P	44	Ne	— 248
Zr	1900	Cu	1083	Zn	419	Rb	38	H	— 257
Th	1885	Au	1063	Pb	327	Ga	30	He	— 272,1

Virimo temperatūros (C°) — 6 lent.

W	5900	Zr	5050	Nb	3700	Ni	2900	Zn	2100
Re	5900	Ir	4900	U	3500	Ge	2700	Ag	2000
Os	5500	Ru	4900	Fe	3000	Cu	2600	Ga	2000
Hf	5300	Rh	4500	V	3000	Al	2500	La	1800
Ta	5300	Pt	4400	Au	2970	Sn	2270	Pb	1750
Th	5200	Pd	4000	Be	2970	Cn	2200	Sb	1640
Ti	5100	Mo	3700	Co	2900	Mn	2150	Bi	1560

Ba	1540	Mo	1100	Cs	670	Rn	— 65	Ne	— 246
Ca	1440	Zn	907	As	615	X	— 107	H	— 253
Tl	1400	Na	830	S	444	Kr	— 153	He	— 269
Te	1390	Cd	767	Hg	357	O	— 183		
Sr	1370	K	760	P	280	A	— 186		
Li	1336	Rb	700	Br	184	F	— 188		
Ra	1140	Se	688	Cl	— 34	N	— 196		

Neperiodiniams elementų savumams priklauso ir lyginamasis svoris, duotas 7 lent. Lyg. sv. yra elementams būdingas ir svarbus rodiklis.

Lyginamasis svoris 7 lent.

Os	22,5	Pb	11,3	In	7,3	As	5,7	B	2,3
Ir	22,4	Th	11,2	Sn	7,3	Se	5,4	S	2,06
Pt	21,5	Ag	10,5	Cr	7,1	Ra	5,0	Cs	1,9
Re	20,9	Mo	10,2	Zn	7,1	J	4,9	Be	1,9
Au	19,3	Bi	9,8	Nd	7,1	Se	4,8	P	1,8
W	19,3	Cu	8,9	Ce	6,9	Ti	4,5	Mg	1,7
U	18,7	Ni	8,9	Pr	6,6	Ba	3,6	Ca	1,5
Ta	16,6	Co	8,9	Sb	6,6	C	3,5	Rb	1,5
Hg	13,6	Cd	8,6	Zr	6,4	Br	3,4	Na	1,0
Rh	12,4	Nb	8,5	La	6,2	Al	2,7	K	0,9
Ru	12,7	Fe	7,9	Te	6,2	Sr	2,6	Li	0,5
Pd	12,0	Sm	7,7	Ga	5,9	Sc	2,5		
Tl	11,9	Mn	7,4	V	5,9	Si	2,3		

Didelė elementų dauguma yra metalai. Svarbiausieji metalų savumai, kuriais jie skiriasi nuo metaloidų, yra didelis elektrinis ir šiliminis laidumas, kurie metalams duoti 8 ir 9 lent.

Elektrinis laidumas (Hg = 1) 8 lent.

Ag	59,0	W	17,5	Co	9,9	Th	5,3	Ga	1,7
Cu	56,9	Zn	16,0	Fe	9,8	Be	5,2	La	1,6
Au	39,6	Ir	15,7	Pt	9,7	Cs	4,8	U	1,6
Al	36,1	Ni	13,9	Pd	9,6	Nb	4,8	Ce	1,2
Mg	21,4	K	13,6	Ru	9,6	Pb	4,6	Hg	1,00
Ca	20,8	Cd	12,6	Sn	8,3	Re	4,6	Bi	0,8
Na	20,8	Li	11,2	Rb	7,7	Sr	4,2	Ge	0,001
Mo	20,0	In	10,6	Cr	7,3	V	3,7		
Rh	19,4	Os	10,6	Ta	6,2	Sb	2,5		

Šiliminis laidumas (Hg = 1) 9 lent.

Ag	48,8	Mo	17,5	Co	8,3	Ta	6,5
Cu	46,2	Na	16,2	Cr	8,3	Tl	4,7
Au	35,3	K	11,8	Pt	8,3	Pb	4,2
Al	26,0	Cd	10,8	Pd	8,1	In	2,9
W	23,8	Rh	10,6	Sn	7,9	Sb	2,2
Be	19,2	Fe	9,5	Ir	7,1	Bi	1,0
Mg	18,5	Li	8,5	Ni	7,0	Hg	1,00

Metalų elektrinis laidumas priklauso nuo temperatūros. Kylant temperatūrai, elektrinis laidumas mažėja. Labai žemose temperatūrose (arti absoliutinio nulio) metalų elektrinis laidumas staiga pasidaro be galo didelis (išnyksta varža). Kiekvienam metalui yra būdinga varžos išnykimo temperatūra, pvž. Pb apie 8°, Sn apie 4°, Cd apie 3°, Tl apie 2° abs. temperatūros.

8. ELEMENTAI GAMTOJE

Visų geriausiai ištirta gamtos dalis yra *žemės pluta*. Žemės plutą sudaro *atmosfera* (oras), *hidrosfera* (vandenys) ir *litosfera* (kietos padermės).

Atmosferos sudėtis netoli žemės paviršiaus yra ši:

azotas — 73,31%,
deguonis — 22,95%,
neaktingos dujos — 1,43%,
vandens garai — 0,27%,
anglies dioksidas — 0,032—0,04%.

Vandens garų kiekis atmosferoje smarkiai kinta su temperatūra, 0° temp. ore gali būti ne daugiau kaip 0,48% (svorio), o 40° temp. vandens garų kiekis gali siekti 5,82%. Aplamai, atmosferos sudėtis prie žemės paviršiaus yra gana pastovi. Kylant aukštyn, atmosferos sudėtis kinta. Visų pirma smarkiai sumažėja anglies dioksido, o toliau ir vandens garų kiekis. 12 km aukštyje (stratosferoje) beveik nebėra anglies dioksido ir vandens garų. 20 km aukštyje nebėra argono, o 85 km aukštyje nebelieka deguonies, bet atsiranda vandenilis. 100 km aukštyje nebėra ir azoto, o lieka

tik vandenilis su trupučiu helio. Kadangi atmosferos tankumas mažėja su aukščiu, tai virš 100 km esanti atmosferos dalis sudaro tik nežymią visos atmosferos svorio dalį. Yra duomenų manyti, kad atmosfera siekia virš 200 km, nes tokiame aukštyje sužimba nuo trinties įkaitę meteoritai krisdami žemėn.

Hidrosferą sudaro daugumoj jūrų (vandenynų) vandenys, kurių sudėtis (svorio procentais pagal Vernadskį) yra ši:

O — 85,80 %	Br — 0,020%	B > 2.10^{-5} %
H — 10,67 „	N — 0,016 „	Cu — $1—2.10^{-5}$ „
Cl — 2,07 „	Rb — 0,015 „	Li — $6,8.10^{-6}$ „
Na — 1,14 „	Si — 3.10^{-4} „	As — 1.10^{-6} „
Mg — 0,14 „	Fe — $1,5.10^{-4}$ „	Th — 1.10^{-6} „
S — 0,09 „	P > 5.10^{-5} „	Zn — $1—2.10^{-7}$ „
Ca — 0,05 „	A — 5.10^{-5} „	Ag < 1.10^{-7} „
K — 0,04 „	J > 3.10^{-5} „	Au < 1.10^{-9} „
C — 0,035 „	F — 3.10^{-5} „	Ra — $1,4.10^{-12}$ „

Litosfera laikoma kieta žemės plutos dalis 16 km gilumo. Ji sudaro didžiąją žemės plutos masės dalį.

Žemės plutos (atmosferos, hidrosferos ir litosferos) procentinė (svoriu) sudėtis duota 10 lent., kurioje matyti, kad 12 elementų sudaro 99,5%, o visi kiti — tik apie 0,5% žemės plutos. Be to, iš lentelės matyti, kad kai kurie vadinamieji retieji elementai, pvz. titanas, nėra reti.

Žemės plutos sudėtis — 10 lent.

1. Deguonis	49,5 %	99,51%	13. Manganas	0,09 %	0,45%
2. Silicis	25,7 „		14. Anglis	0,08 „	
3. Aliuminis	7,5 „		15. Siera	0,06 „	
4. Geležis	4,7 „		16. Baris	0,04 „	
5. Kalcis	3,39 „		17. Chromas	0,033 „	
6. Natris	2,63 „		18. Azotas	0,030 „	
7. Kalis	2,40 „		19. Fluoras	0,027 „	
8. Magnis	1,93 „		20. Cirkonis	0,023 „	
9. Vandenilis	0,87 „		21. Cinkas	0,02 „	
10. Titanas	0,58 „		22. Nikelis	0,018 „	
11. Chloras	0,19 „		23. Stroncis	0,017 „	
12. Fosforas	0,12 „		24. Vanadis	0,016 „	

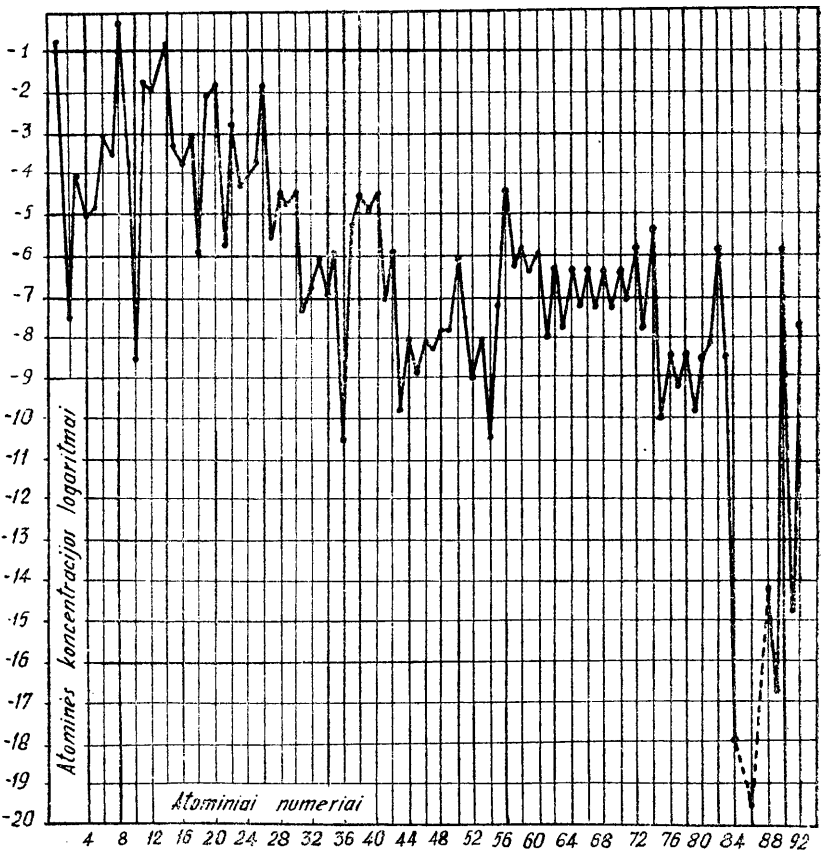
25. Varis	0,010 %	0,04 %
26. Itris	0,007 „	
27. Volframas	0,005 „	
28. Litis	0,004 „	
29. Rubidis	0,0033 „	
30. Hafnis	0,0025 „	
31. Ceris	0,0022 „	
32. Švinas	0,002 „	
33. Toris	„ „	
34. Neodimis	0,0012 „	
35. Kobaltas	„ „	
36. Boras	0,001 „	
37. Molibdenas	$7{,}5.10^{-4}$ %	
38. Bromas	6. „ „	
39. Alavas	„ „ „	
40. Skandis	„ „ „	
41. Berilis	5 „ „	
42. Lantanas	„ „ „	
43. Samaris	„ „ „	
44. Gadolinis	„ „ „	
45. Disprozis	„ „ „	
46. Iterbis	„ „ „	
47. Arsenas	4,5. „ „	
48. Erbis	4 „ „	
49. Prazeodimis	$3{,}5.10^{-4}$ „	
50. Argonas	„ „ „	
51. Lutecis	1.10^{-4} „	
52. Germanis	„ „	
53. Selenas	8.10^{-5} „	
54. Cezis	7.10^{-5} „	
55. Terbis	„ „	
56. Holmis	„ „	
57. Tulis	„ „	
58. Niobis	6.10^{-5} „	
59. Stibis	3.10^{-5} %	
60. Uranas	2.10^{-5} „	
61. Tantalas	„ „	
62. Galis	„ „	
63. Europis	$1{,}4.10^{-5}$ „	
64. Indis	1.10^{-5} „	
65. Talis	„ „	
66. Kadmis	„ „	
67. Ilinis	„ „	
68. Jodas	7.10^{-6} „	
69. Platina	5.10^{-6} „	
70. Paladis	„ „	
71. Osmis	„ „	
72. Rutenis	„ „	
73. Sidabras	4.10^{-6} „	
74. Bismutas	3.10^{-6} „	
75. Gyvsidabris	„ „	
76. Iridis	1.10^{-6} „	
77. Rodis	„ „	
78. Teluris	„ „	
79. Helis	8.10^{-7} „	
80 Neonas	5.10^{-7} „	
81. Auksas	$1{,}5.10^{-7}$ „	
82. Mazuris	1.10^{-7} „	
83. Renis	„ „	
84. Kriptonas	$1{,}9.10^{-8}$ „	
85. Ksenonas	$2{,}9.10^{-8}$ „	
86. Radis	7.10^{-12} „	
87. Protaktinis	$2{,}6.10^{-12}$ „	
88. Aktinis	$2{,}3.10^{-14}$ „	
89. Polonis	$1{,}4.10^{-15}$ „	
90. Radonas	4.10^{-17} „	

Vietoj svorio procentų išskaičiavus atomų kiekio procentais, 10 lentelės tvarka pasikeistų. 11 lent. duota 15 daugiausia paplitusių elementų pagal procentinį atomų kiekį žemės plutoje. Tie

15 elementų sudaro 99,9% žemės plutos atominės sudėties. Kaip iš lentelių matyti, daugiausia paplitusių elementų tarpe vyrauja metaloidai ir lengvieji metalai.

11 lent.

1. O .... 55,1 %	6. Ca .... 1,51 %	11. C .... 0,12 %
2. Si .... 16,3 „	7. Fe .... 1,50 „	12. Cl .... 0,095 „
3. H .... 15,4 „	8. Mg .... 1,42 „	13. P .... 0,07 „
4. Al .... 4,96 „	9. K .... 1,09 „	14. N .... 0,04 „
5. Na .... 2,04 „	10. Ti .... 0,215 „	15. S .... 0,03 „



8 pav. Elementų paplitimas ir atominis numeris

Aplamai, daugiau paplitę yra lengvieji negu sunkieji elementai. Be to, yra žinoma, kad elementai su lyginiu atominiu numeriu yra daugiau paplitę, negu jų kaimynai su nelyginiais atominiais numeriais. Tatai vaizduoja *8* pav. kreivė. Neaktingieji elementai, Be, Mg ir S sudaro išimtis iš tos taisyklės. Bet tatai gali būti dėl to, kad imamos žemės plutos, o ne viso žemės rutulio elementų atominės koncentracijos.

Tyrinėjant žemės plutą ir, bendrai imant, vystant geologiją, didžiulį įnašą padarė mūsų tėvyninis mokslas. Akademikas A. P. Karpinskis yra mokslo apie rūdų gamtovietes įkūrėjas. Akademikas V. I. Vernadskis sukūrė naują mokslą — geochemiją. Jo darbų dėka mineralogija iš perdėm aprašomosios disciplinos virto mokslu tikrąja to žodžio prasme, kuris nagrinėja gamtos plutoje vykstančius procesus ir jų dėsningumus.

Iš žemės plutoje esančių elementų tik nedaugelis randami žmogaus organizme, kurio procentinė sudėtis (svoriu) yra ši:

O 65,04%	P ..... 0,8 %	Fe ..... 0,1 %
C ..... 18,25 „	K ..... 0,27 „	Mg .... 0,1 „
H ..... 10,05 „	Na ..... 0,26 „	Si ..... 0,01 „
N ..... 2,65 „	Cl ..... 0,25 „	Ti ..... 0,001 „
Ca ..... 1,4 „	S ..... 0,21 „	Al ..... 0,001 „

Šiuo metu yra nustatyta, kad visuose mineraluose ir padermėse yra visi elementai. Daugelio elementų kiekiai mineraluose yra labai maži ir juos galima surasti tik specialiais metodais; todėl mineralų analizėje tie „nežymūs pėdsakai“ neimami dėmesin. Štai kodėl daugelio „išbarstytų“ elementų kiekiai žemėje neteisingai apskaičiuojami.

III. NULINĖ GRUPĖ

Labai dažnai nulinė grupė laikoma VIII-sios grupės pagrindine pagrupe. Nulinę grupę sudaro šeši neaktingi elementai, būtent: helis — He, neonas — Ne, argonas — A, kriptonas — Kr, ksenonas — X ir radonas — Rn.

Visi tie elementai paprastose sąlygose jokių junginių negamina, todėl jų valentingumas laikomas lygus nuliui. Iš čia yra kilęs ir grupės pavadinimas. Nulinės grupės elementų visiškas neaktingumas išskiria juos iš visų kitų elementų tarpo. Tuos elementus identifikuojant, lygiai kaip ir juos atskiriant vienus nuo kitų, negalima naudotis įprastais chemiškais metodais. Dėl tos priežasties nulinės grupės elementai ilgą laiką buvo nežinomi; jie atrasti tik XIX-jo šimtmečio pabaigoje. Jų visiškas nesugebėjimas jungtis yra žymus net tuo, kad jie yra ne molekulinės, bet vienatominės dujos. Cheminiu požiūriu nulinės grupės elementai yra beveik visiškai tolygūs, jie skiriasi tik savo fiziniais savumais. Svarbiausieji tų elementų savumų rodikliai duoti 12 lent.

Nulinės grupės elementai 12 lent.

Eil. Nr.	Simbolis	Atominis svoris	Lyd. temp.	Vir. temp.	Krit. temp.	Krit. spaud. at.
2	He	4,003	—272,1°	—268,98°	—267,9°	2,26
10	Ne	20,183	—248,6°	—246,03°	—228,7°	26,9
18	A	39,944	—189,4°	—185,8°	—120°	50
36	Kr	83,7	—156,6°	—152,9°	— 62,5°	54,3
54	X	131,3	—111,5°	—107,1°	+ 16,6°	58,2
86	Rn	222	— 71°	— 65°	+104,5°	62,4

Visų tų elementų neaktingumas aiškinamas tuo, kad jų elektronų sluoksniai yra pilni elektronų (žr. II sk., 3 psk.), o tatai sudaro patvarias sistemas.

Atradimas. 1892 m. buvo pastebėta, kad iš oro gauto azoto lyg. sv. yra didesnis, negu azoto, išskirto iš junginių. Tuo būdu kilo įtarimas, kad ore, be jau žinomų dujų (N_2, O_2, H_2O, CO_2), yra kokių tai dar nežinomų, sunkesnių dujų priemaišų. Oro deguonį sujungus įkaitintu variu, o azotą — magniu ir buvo gautos tos nežinomos, visiškai neaktingos dujos, kurios buvo pavadintos argonu.

Astronomai žinojo jau iš seniau, kad saulės spektre yra geltona linija, artima žinomai natrio linijai, bet nepriklausanti natriui. Iš to buvo padaryta išvada, kad saulėje yra koks tai žemėje nežinomas elementas, duodantis spektre tą geltoną liniją. Tasai nežinomas elementas buvo pavadintas heliu. Be to, buvo žinoma, kad kai kurie mineralai (kleveitas), veikiami sieros rūgštimi, atpalaiduoja nežinomas dujas. Toms dujoms būdinga spektro linija pasirodė jau rastoji saulės spektre geltona linija. Tuo būdu buvo surastas žemėje antrasis neaktingas elementas helis. Argono ir helio savumų panašumas reikalavo tuos elementus patalpinti vienoje periodinės elementų sistemos grupėje. Tarp helio ir argono liko neužimta viena vieta. Todėl ir buvo spėliojama esant dar vieną neaktingą elementą, kuris turėtų užimti tą laisvą vietą.

Suskystinus iš oro išskirtą argoną ir jį frakciniai destiliuojant, buvo nustatyta, kad argone yra dar trys neaktingi elementai, būtent: neonas, kriptonas ir ksenonas. Dar vėliau pastebėta, kad iš radioaktingų medžiagų atsipalaiduojanti radioaktinga emanacija savo cheminiais savumais prilygsta jau žinomiems nulinės grupės elementams. Tatai ir buvo šeštasis nulinės grupės elementas, vėliau pavadintas radonu.

Buvimas gamtoje. Atmosferoje yra apie 1% nulinės grupės elementų, kurių didžiausią dalį sudaro argonas. Šimte litrų oro yra 932 ml argono, 1,5 ml neono, 0,5 ml helio, 0,11 ml kriptono ir 0,008 ml ksenono. Kai kurie mineralinių vandenų šaltiniai atpalaiduoja helį ir argoną.

Skylant radioaktingoms medžiagoms helis pasigamina kaip alfa spinduliavimo padarinys. Dėl tos priežasties helis randamas radioaktinguose mineraluose. Kai kuriose žemės rutulio vietose atsipalaiduojančios dujos turi, palyginti, nemaža helio, pvz. Šiaurės Amerikoje kai kuriose vietose iš žemės gelmių atsipalaiduojantis azoto ir metano mišinys turi apie 1% helio. Kitose žemės

rutulio vietose taip pat atsipalaiduoja helis, bet, palyginti, nedideliais kiekiais.

Radonas yra radioaktingo skilimo produktas, jis pats yra radioaktingas. Vienas g radžio esti pusiausvyroje su 0,59 ml radono. Tatai reiškia, kad kiekvienu momentu tiek radono pasidaro, kiek jo suskyla. Tasai radono kiekis vadinamas vienu kiuri, jisai vartojamas kaip radioaktingumo matas.

Gavimas. Šiuo metu dideli helio kiekiai gaunami iš žemės dujų Šiaurės Amerikoje. Kasmet gaunama virš milijono kubinių metrų helio. Helio gavimas pagrįstas tuo, kad skystu oru aušinamos aktyvuotos anglys jo neadsorbuoja, o kitas dujas — adsorbuoja. Neonas gaunamas drauge su heliu. Tos dujos atskiriamos pavartojus frakcinį destiliavimą. Maži helio kiekiai gaunami kaitinant kleveitą, monacitą ir kitus mineralus. Argonas gaunamas iš oro sujungus deguonį įkaitintu variu, o azotą — metaliniu magniu arba kalciu. Tuo būdu gaunamas argonas turi ir kitų nulinės grupės elementų priemaišų. Grynas argonas gaunamas frakciniai destiliuojant negryną argoną. Tuo pačiu būdu gaunamas grynas kriptonas ir ksenonas. Radonas gaunamas iš radžio junginių. Šiuo tikslu radžio druskų tirpalai laikomi apie keturias savaites, kad nusistovėtų jau minėta pusiausvyra. Po to radonas išsiurbiamas arba išvaromas šildant tirpalą.

Savumai. Visi nulinės grupės elementai kambario temperatūroje yra bespalvės, bekvapės dujos. Jų tirpumas vandenyje yra, palyginti, didelis. 20° temperatūroje litre vandens tirpsta 8,8 ml He, 10,4 ml Ne, 33,6 ml A. Dideliuose spaudimuose pasidaro jų hidratai su $6H_2O$. Hidratų patvarumas didėja su elemento atominiu numeriu. Visus neaktinguosius elementus (be helio) žemose temperatūrose lengvai adsorbuoja aktyvuota anglis. Helis nedifunduoja pro raudonai įkaitintą platiną (skirtumas su vandeniliu), bet difunduoja pro įkaitintą kvarcą (panašiai į vandenilį). Neaktingųjų dujų elektrinis laidumas yra žymiai didesnis už azoto ir deguonies laidumą. Dėl to jos ir rado pritaikymą apšvietimo technikoje.

Nulinės grupės, kaip ir visi kiti elementai, turi būdingus spektrus. Ryškiausių spektro linijų bangų ilgiai matomoje spektro dalyje, išreikšti angstremais (Å = 10^{-8} cm), duoti 13 lent.

Nulinės grupės elementų spektrų linijos (Å) 13 lent.

Spalva	Helis	Neonas	Argonas	Kriptonas	Ksenonas	Radonas
			8115,3	8112,9	**8231,6**	
				7601,5	7642,0	
	6678,15		6965,4	**7587,4**		
Raudona		**6599,0**				
		6506,5				
		6402,2				
		6266,5			6182,4	
		6163,6				
		5975,5				
		5881,9				
Geltona	**5875,62**					
				5870,9		
		5852,5				5582
		5400,6				**5085**
Žalia	4921,93					**4979**
Mėlyna		**4715,3**				
				4671,2		
		4537,8	4510,7		4501,0	**4626**
	4471,48					
				4403,7		
				4453,9		
				4376,1		
				4355,5		**4350**
Violetinė			4348,0	**4319,6**		**4307**
				4274,0		**4203**
	4026,2				4078,8	**4167**
			4044,4			**3982**
				3920,1		

Nulinės grupės elementų spektrai yra labai svarbūs, nes tų elementų identifikavimas atliekamas paprastai spektroskopu.

Heliu pripildyti vamzdeliai nuo elektros srovės švyti intensyviai geltonai, neonu — raudonai. Kitų neaktingų dujų skleidžia-

ma šviesa priklauso nuo bandymo sąlygų, nors dažniausiai argonas švyti raudonai, kriptonas — žalsvai, ksenonas — violetiniai, o radonas — baltai.

Vartojimas. Helis vartojamas aerostatams pripildyti (vandenilio vietoje). Nepaisant to, kad helio lyg. svoris yra dvigubai didesnis nei vandenilio, pripildyto heliu aerostato kėlimo galia (ore) sumažėja tik santykiu $\frac{28,8-2}{28,8-4} = \frac{108}{100}$, nes 28,8 yra vidutinis molekulinis oro ($\frac{1}{5}O_2$ ir $\frac{4}{5}N_2$) svoris, o 2 ir 4 yra vandenilio molekulinis ir helio atominis svoris. Helio pripildyti aerostatai yra patogūs tuo, kad neužsidega. Be to, helis vartojamas termometrams pripildyti ir žemų temperatūrų technikoje, nes suskystinto helio šilimos laidumas yra žymiai didesnis, negu kitų suskystintų dujų. Helis turi ir daugiau savumų, praplečiančių jo vartojimo sritis. Jis vartojamas kvėpavimo aparatuose, nes didesniuose spaudimuose mažiau tetirpsta kraujuje negu azotas. Ištirpę kraujuje didesni azoto kiekiai sukelia įvairių liguistumo reiškinių. Arti absoliutinio nulio helis įgyja ypatingų savumų, būtent: jo šilimos laidumas tampa didesnis už Ag laidumą, ir jisai netenka vidujinės trinties (Kapica, 1938 m.). Šie He savumai taip pat įgalina jį vartoti įvairiems reikalams žemose temperatūrose.

Neonas vartojamas šviesos reklamoms ir kai kuriose elektrotechnikos srityse.

Argonas dėl savo pigumo vartojamas kaip inertinės dujos, ypač elektrinėms lemputėms pildyti. Tam reikalui imamas jo mišinys su 15% azoto.

IV. PIRMOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Pirmąją grupę sudaro vandenilis ir dvi pagrupės: pagrindinė ir šalutinė. Pagrindinė pagrupė apima vadinamuosius šarminius metalus: litį, natrį, kalį, rubidį ir cezį. Šalutinė pagrupė, dažnai vadinama vario pagrupe, susideda iš trijų elementų: vario, sidabro ir aukso. Schemiškai pirmąją grupę galima atvaizduoti taip:

1. H(1,008) vandenilis

3. Li (6,94) litis	29. Cu(63,57) varis
11. Na(23,00) natris	47. Ag(107,88) sidabras
19. K(39,1) kalis	79. Au(197,2) auksas
37. Rb(85,48) rubidis	
55. Cs(132,9) cezis	

Vandenilio cheminiai savumai yra panašesni į pirmosios grupės šarminių metalų, o fiziniai — į septintosios grupės halogenų savumus. Dėl tos priežasties vandenilis kartais talpinamas septintoje grupėje prie halogenų. Dėl vandenilio palinkimo virsti teigiamu, vienvalenčiu ionu jisai talpinamas prie šarminių metalų, nors jis ir yra metaloidas.

Prie šarminių metalų tektų priskirti ir dar nesurastą 87-tąjį elementą, kuris, tur būt, dėl savo radioaktingumo, arba branduolio nepatvarumo yra žemėje išnykęs, lygiai kaip ir halogenų homologas su eiliniu numeriu 85.

Šalutinės pagrupės elementų (Cu, Ag, Au) savumai yra labai nepanašūs į šarminių metalų savumus. Kai kuriais atžvilgiais jie yra artimesni aštuntosios grupės elementams — nikeliui, paladžiui ir platinai arba antrosios — cinkui, kadmiui ir gyvsidabriui negu šarminiams metalams. Aplamai, pagrindinių ir šalutinių pagrupių tos pačios grupės elementų savumai yra daugiau skirtingi kraštinėse (I ir VII) grupėse negu vidurinėse (IV).

Pagrindinėje pagrupėje elementų metališkumas didėja, o šalutinėje — mažėja, didėjant eiliniam numeriui. Tuo būdu cezis yra metališkiausias elementas pagrindinėje, o varis — šalutinėje pagrupėje. Pagrindinės pagrupės elementai pasižymi pastoviu valentingumu, kuris, bendra taisykle, yra lygus plius vienam. Šalutinės pagrupės elementai nepasižymi pastoviu valentingumu. Tiesa, sidabro valentingumas esti visada plius vienas, bet vario — paprastai plius du, rečiau vienas, o aukso — plius vienas arba trys.

Šarminiai metalai. Šarminių metalų pavadinimas yra kilęs iš to, kad jų hidroksidai yra stiprūs šarmai. Tos metalų šeimos elementai (Li, Na, K, Rb ir Cs) pasižymi dideliu aktingumu ir savumų panašumu. Tatai paaiškina jų elektroninės struktūros (žr. II sk., 3 psk.). Visi jie išlaukiniame sluoksnyje turi po vieną elektroną; iš čia savumų panašumas. Didėjant elektronų skaičiui, išlaukinis elektronas vis tolsta nuo branduolio ir jo ryšys su branduoliu silpnėja. Todėl, didėjant atominiam numeriui, vis lengviau gali atskilti išlaukinis elektronas ir atomas virsti ionu. Todėl šarminių metalų aktingumas didėja su atominiu numeriu. Savumų panašumas nulemia jų buvimą gamtoje. Labai dažnai gamtoje jie randami tuose pat junginiuose. Litis drauge su natriu ir kaliu randami kai kuriuose fosfatuose ir silikatuose, mineraliniuose vandenyse ir augaluose. Natris ir kalis randami lauko špate ir kituose silikatuose bei įvairių druskų kloduose chloridų pavidalu. Rubidžio ir cezio taip pat esti mineraliniuose vandenyse. Kai kuriose mineralo lepidolito rūšyse yra visi šarminiai metalai. Natrio ir kalio junginiai yra paplitę gamtoje, ličio — žymiai retesni, o rubidžio ir cezio — labai reti. Palaidi šarminiai

metalai gaunami elektrolizinant jų sulydytus chloridus arba hidroksidus. Svarbiausieji šarminių metalų savumų rodikliai duoti 14-oje lent.

Šarminiai metalai — 14 lent.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Lyg. sv.	0,534	0,9723	0,859	1,525	1,903
Atom. sv.	6,94	22,997	39,096	85,48	132,91
Atom. tūris	13,0	23,7	45,5	56,0	69,8
Lyd. temp.	180,1°	97,6°	62,04°	38,5°	26,5°
Vir. temp.	1340°	883°	760°	696°	708°
Specif. šil.	0,839	0,295	0,177	0,080	0,048
Atomo radijusas Å . .	1,56	1,86	2,33	2,43	2,62
Iono radijusas . . .	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
Normalinis potencialas voltais	—2,95	—2,71	—2,91	—2,95	—2,92
Dažo liepsną	raudonai	gelton.	violet.	raudonai	mėlynai

Fiziniai šarminių metalų savumai kinta palaipsniui nuo ličio iki cezio; jiems būdingas yra mažas lyg. sv. ir didelis atom. tūris. Tatai sako, kad kietoje būsenoje tarp tų metalų atomų yra, palyginti, dideli atstumai. Šarminių metalų trauka į deguonį yra labai didelė. Dėl tos priežasties jų oksidai yra sunkiai redukuojami, o palaidi metalai, susidūrę su oro deguoniu, apsidengia oksido, tiksliau sakant, hidroksido plėvele ir nustoja blizgėti. Visi jie energingai skaido vandenį ir atpalaiduoja vandenilį. Jų energingumas, reaguojant su vandeniu, yra nevienodas, būtent: litis, dėl, palyginti, aukštos lyd. temp., reaguodamas su vandeniu nesusilydo, natris — susilydo, o kalis, rubidis ir cezis, dėl didelės reakcijos šilimos, uždega atsipalaiduojantį vandenilį. Jų traukos į deguonį skirtingumai išryškėja minimalioje temperatūroje, kurioje jie dar reaguoja su vandeniu, būtent:

Na	K	Rb	Cs
—98°	—105°	—108°	—116°.

Amonio ionas daugeliu savo savumų yra panašus į šarminių metalų ionus, dėl to amonio druskos yra panašios į šarminių me-

talų druskas. Šarminių metalų druskos su bespalviais anionais yra bespalvės, beveik visos lengvai tirpsta vandenyje. Dalis ličio druskų pasižymi mažu tirpumu. Vandeniniuose tirpaluose esantieji vienvalenčiai, teigiami ionai yra hidratuoti (apsupti vandens molekulių). Kai kurios sausos druskos turi daug kristalizacinio vandens. Daugelis ličio druskų gerai tirpsta alkoholyje. Šarminių metalų druskos (ir hidroksidai) vandeniniuose tirpaluose yra beveik visiškai suskilusios į ionus.

Šarminių metalų junginiai. Šarminių metalų hidridai (junginiai su vandeniliu) gaunami tiesiog iš elementų, jų bendra formulė yra MH. Tai yra aktingos ir nepatvarios medžiagos. LiH yra patvariausias, jo savumai yra panašūs į žemės šarminių metalų hidridų savumus. Šarminių metalų hidriduose vandenilio valentingumas yra minus 1.

Degdami ore šarminiai metalai, be ličio, virsta peroksidais:

Na_2O_2	K_2O_4	Rb_2O_4	Cs_2O_4.
gelsvas	oranžinis	rudas	geltonas

Į peroksidus tenka žiūrėti kaip į hidroperoksido derivatus. Tai yra, palyginti, patvarios medžiagos. Jos yra geri oksidintojai, ypač šildant. Su vandeniu (su rūgštimis) gamina šarmus (druskas), hidroperoksidą ir eventualiai deguonį:

$$M_2O_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2;$$
$$M_2O_4 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2 + O_2.$$

Šarminių metalų oksidai yra nesvarbūs ir beveik nevartojami junginiai. Jie gaunami iš peroksidų:

$$M_2O_2 + 2M = 2M_2O.$$

Ličio oksidas yra patvariausias. Oksido spalva, didėjant metalo atominiam svoriui, eina geltonyn.

Hidroksidai yra bespalvės, vandenyje tirpios medžiagos. Jų vandeniniai tirpiniai yra suskilę į ionus daugiau nei kurių kitų metalų hidroksidų, todėl šarminių metalų hidroksidai yra visų stipriausi šarmai; jiems gauti naudojamasi visais šarmų gavimo būdais.

Kai kurie šarminių metalų halogenidai (NaCl, KCl) randami gamtoje dideliais kiekiais, kiti halogenidai gaunami tirpinant karbonatus atitinkamoje rūgštyje. Tai yra bespalvės, vandenyje tirpios medžiagos. Dalis halogenidų plačiai pritaikomi, pvz. natrio ir kalio chloridai, bromidai ir jodidai.

Beveik visos paprastosios šarminių metalų deguoninių rūgščių druskos gerai tirpsta vandenyje. Mažai tirpsta natrio hidrokarbonatas, ličio karbonatas ir fosfatas ir kalio perchloratas. Kompleksinių druskų tarpe yra daugiau netirpių, ypač mažai tetirpsta sudėtingi natūralūs silikatai. Natrio ir kalio karbonatai, nitratai, sulfatai, sulfidai ir kai kurios kitos druskos yra plačiai vartojamos medžiagos.

Vario pagrupė. Tos pagrupės metalai — varis, sidabras ir auksas — turi panašumo į VIII grupės metalus Ni, Pd, ir Pt ir II grupės Zn, Cd ir Hg, t. y. į savo periodų kaimynus, turinčius panašias elektronų struktūras (žr. II sk., 3 psk.). Kai kuriuose junginiuose jie yra šiek tiek panašūs ir į šarminius metalus. Cu, Ag ir Au esti vienvalenčiai teigiami, kaip ir šarminiai, metalai. Tačiau šarminiai metalai savo junginiuose esti iš viso tik vienvalenčiai, o vario pagrupės metalai, ypač varis ir auksas, esti paprastai aukštesnio valentingumo. Vienvalenčių Cu, Ag ir Au junginiai teturi maža panašumo su atitinkamais šarminių metalų junginiais. Elektrocheminis vario pagrupės pobūdis taip pat labai skiriasi nuo šarminių metalų. Šarminiai metalai stovi į tempimo eilės pradžioje, o vario pagrupės — gale. Šarminių metalų ionai mažai linkę sudaryti kompleksus, o vario pagrupė visuose valentingumo laipsniuose lengvai sudaro kompleksus. Šarminių metalų oksidai energingai jungiasi su vandeniu gamindami stiprius šarmus, o Cu, Ag ir Au oksidai beveik netirpsta vandenyje. Be to, Cu, Ag ir Au dėl mažos traukos į deguonį, bet didelės į sierą, yra panašūs į VIII-tos grupės elementus.

Šarminių metalų ionai yra bespalviai, o vario pagrupės metalų ionai daugumoje spalvoti. Varis, sidabras ir auksas yra visų seniausiai žinomi elementai. Varis bronzos pavidalu buvo vartojamas ginklams, įrankiams ir papuošalams gaminti dar priešistoriniais laikais. Sidabras ir auksas buvo ir senovėje brangina-

Elementas	Atominis svoris	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Spec. šil.	Lyd. šil. gramui	Valentingumas
29. Cu	63,57	8,93	1083°	2310°	0,0909	42 kal.	I. II
47. Ag	107,88	10,50	960,5°	apie 2000°	0,0556	25 „	I.
79. Au	197,2	19,3	1063°	apie 2600°	0,0312	16 „	I. III

mi. Su laiku sidabro kaina žymiai atpigo aukso atžvilgiu. Prieš maždaug 5500 metų auksas buvo vertinamas tik 2,5 kartų daugiau už sidabrą.

2. VANDENILIS

Vandenilis turi iš visų elementų mažiausią eilinį numerį (1) ir mažiausią atominį svorį (1,008). Dėl to, elementų eilėje jisai eina pirmuoju ir periodinėje elementų sistemoje rašomas pirmoje vietoje. Vandenilio savotiški ypatumai neleidžia jį priskirti kuriai nors elementų šeimai. Į pirmąją grupę pateko jis tik dėl to, kad junginiuose esti dažnai teigiamas vienvalentis ir tuo primena pirmosios grupės metalus.

1766 m. buvo nustatyta, kad metalams tirpstant praskiestose rūgštyse atsipalaiduoja degios dujos, kurios ir buvo pavadintos vandeniliu. Po 15 metų buvo įsitikinta, kad vandenilio ir deguonies junginys yra vanduo, ir buvo gauta vandenilio, skaidant vandenį įkaitinta geležimi.

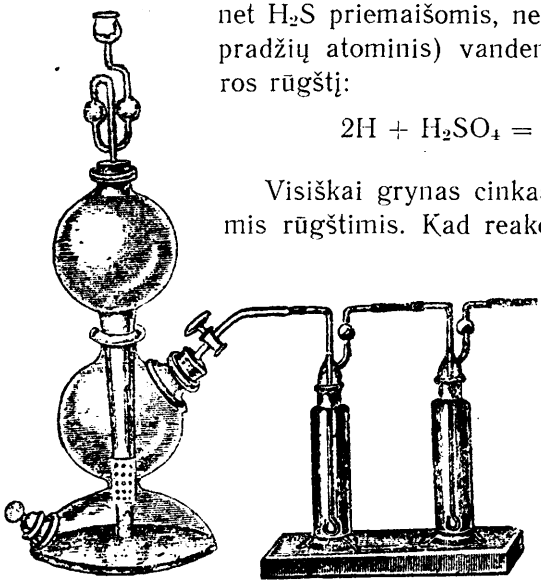
Vandenilis gamtoje. Vandenilis yra vandens sudedamoji dalis, tad gamtoje yra labai paplitęs. Skaičiuojama, kad vandenilis sudaro 0,87% žemės plutos svorio. Žemesniuose atmosferos sluoksniuose vandenilio kaip ir nėra. Aukščiau 100 kilometrų vandenilis sudaro didžiąją atmosferos dalį. Iš vulkanų išsiveržiančiose dujose taip pat yra vandenilio. Mažais kiekiais vandenilis randamas gamtoje esančiose kalio druskose. Spektrinė analizė rodo, kad vandenilio esama saulėje ir daugelyje žvaigždžių. Pūvant organinėms medžiagoms (celiuliozei, baltymams) tam tikrų bakterijų įtakoje atsipalaiduoja vandenilio. Daug vandenilio pasidaro koksuojant anglį, durpes, medį ir kitas organines medžiagas.

Gavimas. Dažniausiai naudojamas laboratorinis vandeniliui gauti būdas yra metalinio cinko reakcija su praskiesta druskos rūgštimi:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Druskos rūgšties vietoje galima imti prask. sieros rūgštį. Didesnių koncentracijų sieros rūgštis atpalaiduoja vandenilį su SO_2 ir net H_2S priemaišomis, nes atsipalaiduojantis (iš pradžių atominis) vandenilis gali redukuoti sieros rūgštį:

$$2H + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O.$$



9 pav. Vandenilio gavimas

Visiškai grynas cinkas nereaguoja su grynomis rūgštimis. Kad reakcija vyktų, dedama truputis platinos arba vario druskų. Platina ar kuris kitas metalas sudaro su cinku galvaninę porą, kuri labai pagreitina reakciją.

Kai reakcijai imamas cinkas turi arseno ar fosforo, tai atsipalaiduojančiame vandenilyje esti nemalonaus kvapo, nuodingų AsH_3 ir PH_3 dujų. Gautas negrynas vandenilis valomas plaunant sieros rūgštimi parūgštintu kalio permanganato arba bichromato ir po to kalio hidroksido tirpalu (*9* pav.). Esant reikalui, vandenilis išdžiovinamas konc. sieros rūgštimi arba bevandeniu kalcio chloridu. Burbuliukų išnešti smulkūs skysčių lašeliai sulaikomi medvilne, arba stiklo vilna.

Pramoninių vandeniliui gauti būdų yra žinoma keletas. Seniausias jų yra vandens garų ir įkaitintos geležies reakcija:

$$4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Virš 1000° temp. įkaitusi anglis taip pat reaguoja su vandens garais:

$$H_2O + C = CO + H_2.$$

Anglies monoksidas atskiriamas aušinant dujų mišinį iki — 200° (CO suskystėja) arba leidžiant per įkaitintus šarmus, kurie prijungia CO:

$$CO + NaOH = HCOONa \text{ (natrio formiatas).}$$

Reikalingas pramonei labai grynas vandenilis (riebalams hidrinti) gaunamas elektrolizinant pašarmintą (KOH) vandenį.

Karo lauke reikalingas vandenilis (balonams pildyti) būdavo gaunamas veikiant aliuminiu arba siliciu šarmų tirpalą:

$$Al + NaOH + 3H_2O = Na\,[Al(OH)_4] + 1\frac{1}{2}H_2;$$

$$Si + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2.$$

Tam pačiam reikalui vartojamas ferosilicio ir natrio kalkių mišinys, kuris degdamas atpalaiduoja vandenilį:

$$Si + Ca(OH)_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + CaO + 2H_2.$$

Be suminėtų vandenilio gavimo būdų jisai pasidaro dar daugelyje kitų reakcijų, pvz.:

$$Na + HOH = NaOH + \frac{1}{2}H_2;$$

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2;$$

$$P + 4H_2O = H_3PO_4 + 2\frac{1}{2}H_2.$$

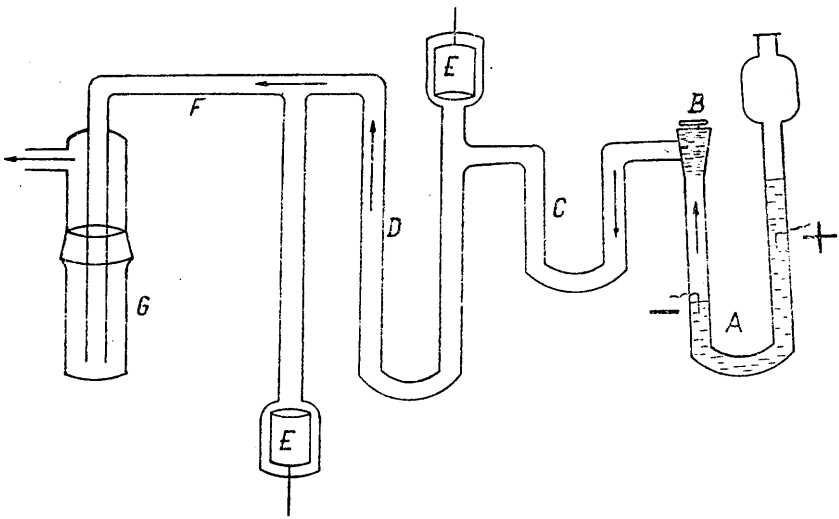
Savumai. Vandenilis yra bespalvės, bekvapės, degios dujos. Ore degdamas vandenilis duoda melsvą, labai karštą liepsną. Jo lyg. sv. yra 14,38 kartus mažesnis, o šilimos laidumas 7 kartus didesnis nei oro. Vandenilio vir. temp. yra — 252,8°, o lyd. temp. — 257,3°. Virimo temperatūroje vandenilio lyg. sv. yra 0,07. Kieto vandenilio (—260°) lyg. sv. yra 0,0763. Vandenilis mažai tetirpsta vandenyje ir kituose skysčiuose. Kai kurie metalai, ypač paladis, gerai tirpina vandenilį. Raudonoje kaitroje vandenilis lengvai difunduoja (skverbiasi) pro metalus ir kvarcą. Vandenilio spektro matomoje dalyje yra keturios būdingos linijos: 6562,8 Å, 4861,33 Å, 4340,47 Å ir 4101,74 Å.

Molekulinis vandenilis kambario temperatūroje nėra aktingas. Su fluoru jis jungiasi lengvai, su chloru — nušvietus, o su deguoniu — padegus. Aukštesnėse temperatūrose vandenilis jungiasi ne tik su metaloidais, bet ir su metalais. Padegtas vandenilio mišinys su deguoniu ($2H_2 + O_2$) nepaprastai stipriai sprogsta. Vandenilio mišinys su oru padegtas taip pat sprogsta, jei tik vandenilio kiekis mišinyje yra nemažesnis už 6 ir nedidesnis už 67 tūrio procentus. Vandenilio jungimasis su kuria nors medžiaga vadinamas tos medžiagos h i d r i n i m u. Vandenilis turi didelę trauką į deguonį ir pastarąjį lengvai atima iš kitų medžiagų. Dėl to vandenilis yra geras reduktorius. Aukštesnėse temperatūrose vandenilis redukuoja daugelio metalų oksidus iki palaidų metalų. Kai kurių medžiagų (riebalų) hidrinimą labai pagreitina katalizatoriai (nikelis). Kai vandenilis atsipalaiduoja iš junginių („gaminamuoju laiku"), jis esti žymiai aktingesnis, mat jo aktingi atomai dar nėra susijungę į mažiau aktingas H_2 molekules. Dideliuose spaudimuose (200 at) ir aukštesnėse temperatūrose (200°) vandenilis išstumia iš druskų tirpalų daugelį metalų (net Zn).

Atominis vandenilis. Vandenilio aktingumas „gaminamuoju laiku", aiškinamas tuo, kad čia reaguoja vandenilio atomai, bet ne jo molekulės. Suprantama, kad reakcijos metu, pvz., $2HCl + Zn$, atsipalaiduojantis vandenilis gali būti tik atominis, kuris vėliau susijungia į molekules.

Šiuo metu mokama pagaminti ir naudoti atominį vandenilį, kurio aktingumas prilygsta gaunamam „gaminamuoju laiku" vandeniliui. Atominis vandenilis gaunamas veikiant vandenilį tyliais elektros išlydžiais sumažintame spaudime. Atominiam vandeniliui gauti aparatą vaizduoja *10* pav. Vamzdelyje A vykdoma vandens elektrolizė. Prie B prijungtas siurblys sumažina H_2 spaudimą iki 0,1—1 mm. Po to vandenilis patenka į skystu oru aušinamą vamzdelį C, kuriame atsipalaiduoja nuo vandens garų. Vamzdelyje D vyksta tylūs elektros išlydžiai tarp didelės įtampos aliuminio elektrodų E E. Čia vandenilis virsta atominiu. Vamzdelyje F vykdomos atominio vandenilio reakcijos, o inde G surenkami reakcijos produktai. Atominis vandenilis kambario

temperatūroje reaguoja su sĩera, arsenu, fosforu, redukuoja daugelio metalų oksidus ir, aplamai, jo aktingumas toli prašoka molekulinio vandenilio aktingumą.



10 pav. Atominio vandenilio gavimas

Reaguodamas molekulinis vandenilis turi visų pirma suskiltĩ į atomus. Toji skilimo reakcija yra endoterminė:

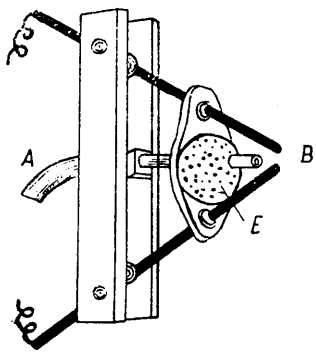
$$H_2 = 2H - 103 \text{ kkal.}$$

Tuo būdu atominis vandenilis turi žymiai daugiau energijos ir yra aktingesnis už molekulinį. Kitą vertus, suteikus molekuliniam vandeniliui šilimos, jisai turi disocijuoti į atominį vandenilį. Aukštose temperatūrose nusistato pusiausvyra tarp atominio ir molekulinio vandenilio. Terminės vandenilio disociacijos priklausomybė nuo temperatūros yra ši:

Abs. temp.	2000°	2500°	3000°	3500°	4000°	5000°
Disociac. %	0,088	1,31	8,34	29,6	63,9	95,8

Vandenilio atomų asociacija į molekules vyksta greičiau metalų paviršiuje negu dujose, nes metalai lengviau suima tos reakcijos atpalaiduojamą energiją (103 kkal). Tuo principu remiasi atominio vandenilio panaudojimas me-

talams suvirinti. Tam tikslui naudojamą aparatą vaizduoja *11* pav. Vamzdžiu A atėjęs vandenilis patenka į voltos lanką B tarp volframo elektrodų. Aukštoje voltos lanko temperatūroje vandenilis virsta atominiu. Arti voltos lanko laikomi suvirinamo metalo gabalai suima atominio vandenilio atpalaiduojamą asociacijos šilimą, įkaista net iki 4000° temp. ir suverda (gabalai susilydo). Iš vamzdžio A padarytose atšakose vandenilis teka skylutėmis E ir apsaugo suvirinamą metalą nuo oksidacijos. Atominio vandenilio liepsnos pirmenybės yra tos, kad suvirinami metalai labai vienodai įkaista, o tatai įgalina suvirinti ir labai smulkius metalinius daiktus.



11 pav. Atominio vandenilio degiklis

Vandenilio izotopai. Paprastasis vandenilis (atom. sv. =1,0078) susideda iš trijų izotopų. Vieno izotopo atominis svoris yra 1, o antrojo — 2 ir jisai sudaro 0,02% (tūrio) viso vandenilio. Tasai izotopas vadinamas deuteriu. Trečiasis izotopas su atominiu svoriu 3 sudaro tik 10^{-7}% vandenilio. Paprastojo vandenilio savumai mažai tepriklauso nuo antrojo ir trečiojo izotopų, nes pastarieji sudaro tik nežymią jo dalį. Deuteris (ženklas D) turi visus paprastojo vandenilio savumus, bet dėl dvigubai didesnės masės yra ne toks judrus. Dėl to deuterio reakcijos vyksta lėčiau, negu tos pačios paprastojo vandenilio reakcijos.

Orto- ir paravandenilis. Žemose temperatūrose (pvz. —200°) vandenilio specifinė šilima yra žymiai mažesnė negu kitoms dviatominėms dujoms (3 kal vietoj 5-ių). Tatai paaiškinama dviejų vandenilio modifikacijų (orto ir para) egzistavimu. Tos modifikacijos skiriasi atomų branduolių sukinių kryptimis. Modifikacijos turi tuos pačius cheminius, bet kai kuriuos skirtingus fizinius savumus. Grynas paravandenilis gaunamas leidžiant vandenilį pro medžio anglis —253° temperatūroje. Grynas paravandenilis yra patvarus tik arti absoliutinio nulio. Aukštesnėse temperatūrose jisai virsta ortovandeniliu. Vandenilis susideda iš vienos dalies para ir 3-jų dalių orto modifikacijų. Vienos modifikacijos virtimas kita vyksta lėtai, dideliuose spaudimuose — greičiau. Paravandenilio garų spaudimas yra šiek tiek didesnis nei orto, dėl to ir jų virimo temperatūros skiriasi 0,1°. Ortovandenilio virtimas į paravandenilį vyksta egzotermiškai:

$$o - H_2 \rightarrow p - H_2 + 0{,}337 \text{ kkal.}$$

Vartojimas. Dideli vandenilio kiekiai suvartojami amoniako sintezei. Dalis pagaminto amoniako suvartojama amonio druskų pavidalu, pvz. trąšoms, o kita dalis suoksidinama į azoto rūgštį. HCl, CH_3OH ir HCN sintezėms taip pat vartojamas vandenilis. Daug vandenilio suvartoja hidrinimui; pvz. hidrinamos anglys virsta skystu kuru, o hidrinami aliejai — kietais riebalais. Vandenilis vartojamas aukštos temperatūros liepsnai gauti, pvz. dirbtinių brangakmenių gamyboje, metalams šveicuoti ir pan. Aerostatai pripildomi taip pat daugiausia vandeniliu. Laboratorijose vandenilis vartojamas įvairioms redukcijos reakcijoms.

Junginiai. Vandenilio junginiai su atskirais elementais yra vadinami h i d r i d a i s. Hidridai esti trijų rūšių, būtent: l a k i e j i (dujiniai), d r u s k ų tipo ir m e t a l ų tipo. Vandenilis gamina lakius hidridus su boru ir su visais IV, V, VI ir VII pagrindinių pagrupių elementais. Vandenilio valentingumas lakiuose hidriduose yra plius 1. Druskų tipo hidridai yra žinomi beveik visų I ir II pagrindinių pagrupių elementų. Tuose hidriduose vandenilio valentingumas yra minus 1. Yra žinoma daugelio šalutinių pagrupių elementų metalų tipo hidridų. Tuose junginiuose stechiometriniai santykiai neišsilaiko, dėl to į tuos junginius galima žiūrėti kaip į vandenilio tirpalus metaluose arba kaip į intermetalinius junginius. Tų junginių sudėtis priklauso nuo vandenilio spaudimo aplinkoje.

Svarbiausias vandenilio junginys yra v a n d u o — H_2O. Be vandens, vandenilis gamina su deguoniu dar ir kitą junginį, vadinamą h i d r o p e r o k s i d u, arba perhidroliu — H_2O_2. Be to, vandenilis įeina į šarmų ir rūgščių sudėtį.

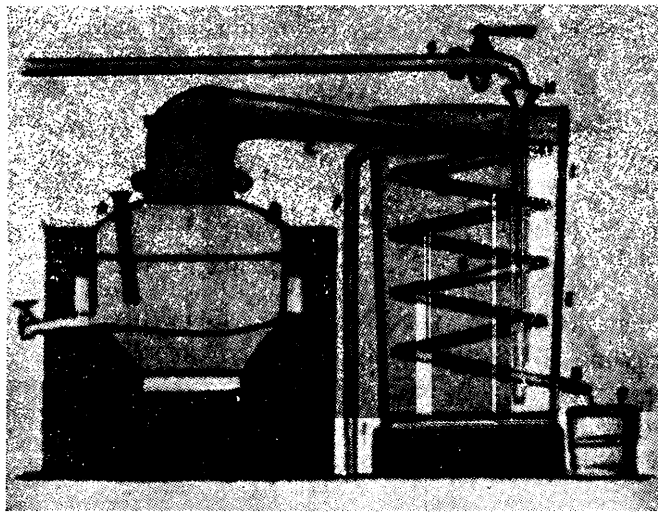
Vanduo užima didžiąją žemės rutulio paviršiaus dalį. Dideli vandens kiekiai randami ir gyvojoje gamtoje, pvz. didesnę žmogaus kūno svorio dalį sudaro vanduo. Atmosferoje taip pat yra vandens garų. Gamtos vanduo visada esti negrynas. Jūrų vanduo turi daug ištirpusių druskų. Šaltinių ir šulinių vandenyje yra ištirpusių įvairių mineralinių medžiagų. Lietaus vanduo turi amonio nitrato ir dujų (N_2, O_2 ir CO_2). Dažniausiai ir didesniais kiekiais vandenyje pasitaikančios druskos yra kalcio bei magnio hidrokarbonatai, sulfatai ir chloridai. Tos druskos ir sudaro va-

dinamąjį vandens kietumą. Vandens kietumas (žr. 163 psl.) yra matuojamas laipsniais. Vienas kietumo laipsnis yra CaO arba jam ekvivalentingas MgO centigramų (cg) kiekis litre. Iš to seka, kad vandens kietumas apskaičiuojamas nustačius kalcio ir magnio kiekius vandenyje:

$$\frac{\text{CaO cg} + 1{,}4\ \text{MgO cg}}{\text{litrai}} = \text{kietumo laipsniai.}$$

1,4 yra magnio oksido ekvivalentingumo faktorius, arba kalcio oksido ir magnio oksido molekulinių svorių santykis. Ištirpusio deguonies ir anglies dioksido kiekis vandenyje atsiliepia į vandens savumus, pvz. į geležies rūdijimą vandenyje. Įvairiems reikalams vartojamam vandeniui statomi nevienodi reikalavimai; pvz. gėrimui tinkamiausias vanduo vidutinio kietumo (10—20°); be to, jis turi būti skaidrus ir be patogeninių mikroorganizmų. Skalbimui ir garo katilams reikalaujama galimai minkštesnio vandens. Tatai turint galvoje, šaltinio vanduo yra tinkamiausias gerti. Kai gėrimui imamas upių vanduo, tad jis skaidrinamas filtruojant pro smėlio sluoksnį, o mikroorganizmai sunaikinami chloru, ozonu arba ultravioletiniais spinduliais. Lietaus vanduo yra tinkamiausias skalbimui. Imant skalbimui kietą vandenį, pasidaro netirpus kalcio ir magnio muilas ir nusėda skalbinių pluoštinėje medžiagoje. Tuo būdu suvartojama daugiau muilo, o skalbiniai įgyja nemalonų kvapą ir tampa riebaluoti. Vandens kietumas galima sumažinti įvairiais chemikalais ($Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, Na_2SiO_3) arba praleidžiant per permutitą (žr. silicį). Laboratorijose ir kai kuriems techniškiems reikalams vartojamas destiliuotas vanduo. Vandeniui destiliuoti aparatą vaizduoja *12* pav. Visiškai grynas vanduo gaunamas destiliuojant kvarco induose ir ilgą laiką leidžiant į vandenį be CO_2 orą, kuris išneša vandenyje ištirpusį anglies dioksidą. Gryno vandens spec. elektros laidumas yra $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ 18° temp., tuo tarpu kai tas pats laidumas paprastai destiliuoto vandens yra $1 \cdot 10^{-6}$.

Vandens savumai. Grynas vanduo yra be skonio, be kvapo ir plonuose sluoksniuose be spalvos. Storas vandens sluoksnis atrodo melsvas. Vandens užšalimo temperatūra normaliame spau-



12 pav. Vandens destiliavimas

dime (760 mm Hg) yra laikoma nuliniu tašku, o virimo temperatūra 100° Celsijaus skalėje. Masės vienetu laikoma vandens decimetro masė (1 kg.) 4° C temp. Šilimos kiekis, pakeliantis 1 g vandens temperatūrą nuo 14,5 iki 15,5° vadinamas mažąja, arba gramkalorija (kal). Chemijoje dažnai vartojama didžioji, arba kilogramkalorija, žymima kkal (kkal = 1000 kal). Skystas vanduo ir ledas turi, palyginti, nemažą garų spaudimą, kurio priklausomybė nuo temperatūros duota 16 lent.

Vandens (ledo) garų spaudimas 16 lent.

Temp. °		—60°	—40°	—15°	—10°	—5°	—3°	—1°
Spaud. mm Hg	ledo	0,007	0,09	1,24	1,95	3,01	3,57	4,22
	vandens	—	—	1,43	2,14	3,16	3,67	4,25
Temp. °		0°	4°	10°	16°	24°	32°	38°
Spaud. mm Hg		4,58	6,10	9,21	13,63	22,38	35,66	49,69
Temp. °		42	48	50	60	70	80	90
Spaud. mm Hg		61,50	83,71	92,51	149,38	233,7	355,1	525,8
Temp. °		100°	110°	120°	130°	150°	200°	300°
Spaud. at		1,00	1,41	1,96	2,67	1,70	15,35	84,79

Vandens virimo temperatūros priklausomybė nuo spaudimo duota 17 lent.

Vandens virimo temperatūra 17 lent.

Temp. C°	93,48	95,66	99,63	99,85	99,93	100,00
Spaud. mm Hg	600	650	750	756	758	760
Temp. C°	100,07	100,15	100,39	100,73	101,09	102,15
Spaud. mm Hg	762	764	770	780	790	820

Vandens krit. temp. yra 374,1°, krit. spaud. — 218,5 at, slaptoji garavimo šilima 100° temp. yra 539,1 kal, 25° temp. 583 kal ir 0° temp. 597,3 kal gramui. Vandens lyg. sv. kinta su temperatūra taip:

0°	4°	10°	20°	25°
0,999868	1,000000	0,999727	0,998230	0,997071.

(ledo) 0,9168

Vandens molekulinis svoris nustatytas iš jo garų tankumo yra 18,31. Jis yra didesnis už apskaičiuotą (18,02) iš H_2O formulės, nes dalis vandens molekulių garų būsenoje yra asocijuotos į $(H_2O)_2$. Skysto vandens molekulės yra dar didesniame laipsnyje asocijuotos. Didžiausias vandens tankumas 4° temp. priklauso nuo H_2O molekulių asociacijos.

Neaukštose temperatūrose vandens susidarymo reakcija

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kkal}$$

yra egzoterminė. Dėl tos priežasties aukštose temperatūrose vanduo iš dalies disocijuoja į vandenilį ir deguonį. Terminės vandens disociacijos laipsnis (α) ir disociacijos konstantos (K) priklausomybė nuo temperatūros duota 18 lent.

Vandens terminė disociacija 18 lent.

Abs. temp.	1000°	1200°	1400°	1600°
α (%)	0,00003	0,00081	0,00861	0,051
K	$5{,}49.10^{-23}$	$2{,}73.10^{-18}$	$2{,}78.10^{-15}$	$4{,}96.10^{-13}$
Abs. temp.	1800°	2000°	2200°	2400°
α (%)	0,199	0,588	1,42	2,92
K	$2{,}66.10^{-11}$	$6{,}21 . 10^{-10}$	$8{,}10.10^{-9}$	$6{,}62.10^{-8}$

Vandenilio atomai H_2O molekulėje yra vienoje deguonies atomo pusėje. H atomų nuotoliai nuo O atomo yra 0,96 Å, jų ryšių kryptys sudaro 104,5° kampą. Vandens vaidmuo chemijoje yra ypatingas, nes vandenyje tirpsta labai daug medžiagų. Patsai vanduo taip pat dažnai dalyvauja įvairiose reakcijose. Be to, daugelį reakcijų vanduo veikia katalitiškai.

Vandens skilimas ionais. Mažas vandens elektrinis laidumas sako, kad tik labai maža vandens molekulių dalis tėra suskilusi ionais. Vandens elektrolitinė disociacija vyksta taip:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Vandenilio ionai yra hidratuoti, tad teisingiau būtų juos rašyti kaip $(H_3O)^+$. Vadinamoji vandens ionų sandauga $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ kitėja su temperatūra. Tatai matyti iš 19 lent.

Vandens K_W. 19 lent.

Temp.	16°	18°	20°	22°	25°
K_W	$0{,}63.10^{-14}$	$0{,}74.10^{-14}$	$0{,}86.10^{-14}$	$1{,}01.10^{-14}$	$1{,}27.10^{-14}$
Temp.	30°	40°	60°	80°	99°
K_W	$1{,}89.10^{-14}$	$3{,}8.10^{-14}$	$12{,}6.10^{-14}$	35.10^{-14}	72.10^{-14}

10-je milijonų litrų vandens 22° temp. viena vandens grammolekulė yra suskilusi į ionus. Gryname vandenyje arba neutraliame tirpale galioja lygtis:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W}.$$

tirpale yra:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}01 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (apytikriai)}.$$

Tirpalo šarmingumas arba rūgštingumas nusakomas taip:

$[H^+] = [OH^-]$ arba praktiškai $[H^+] = 10^{-7}$ (neutralus);
$[H^+] > [OH^-]$ „ „ $[H^+] > 10^{-7}$ (rūgštus);
$[H^+] < [OH^-]$ „ „ $[H^+] < 10^{-7}$ (šarminis).

Šiuo metu vietoj vandenilio ionų koncentracijos, nusakančios tirpalo rūgštingumą arba šarmingumą, vartojamas dydis pH:

$$pH = -\log [H^+].$$

Tuo būdu pH dydžiu tirpalo rūgštingumas arba šarmingumas praktiškai nusakomas taip:

$$pH = 7 \text{ (neutralus)};$$
$$pH < 7 \text{ (rūgštus)};$$
$$pH > 7 \text{ (šarmingas)}.$$

Hidratai. Vanduo jungiasi su daugeliu medžiagų. Vienais atvejais vandens molekulės prisijungia visos ir pasidaro h i d r a t a i, arba k r i s t a l o h i d r a t a i, pvz. $CuSO_4 . 5H_2O$. Patsai procesas vadinamas h i d r a t a c i j a, o prijungtas vanduo — h i d r a t u o t u. Kitais atvejais vandens molekulės prisijungia atskiromis savo dalimis, pvz.:

$$BaO + H - OH = Ba \begin{matrix} /OH \\ - OH \end{matrix} \text{ arba } Ba(OH)_2;$$

$$SO_3 + H - OH = O_2S \begin{matrix} /OH \\ - OH \end{matrix} \text{ arba } H_2SO_4.$$

Taip prijungtas vanduo vadinamas k o n s t i t u c i n i u, ir pasidariusieji junginiai nebevadinami hidratais, bet vadinami h i d r o k s i d a i s arba r ū g š t i m i s.

Viena ir ta pati medžiaga dažnai gali gaminti įvairius hidratus. Pavyzdžiui $CaCl_2$, priklausomai nuo išorės sąlygų (H_2O garų spaudimas, temperatūra), gali kristalintis $CaCl_2 . 6H_2O$, $CaCl_2 . 4H_2O$, $CaCl_2 . 2H_2O$ ir $CaCl_2 . H_2O$ pavidalais. Tos pačios medžiagos atskiri hidratai yra atskiri cheminiai individai, bet dėl jų savumų panašumo dažnai jie traktuojami kaip vienas individas, nurodant atskirų hidratų egzistavimo temperatūrines sąlygas.

Vandenilio peroksidas — H_2O_2, dažnai vadinamas hidroperoksidu arba perhidroliu, nedideliais kiekiais pasigamina vykstant įvairiems oksidacijos procesams ir veikiant vandenyje ištirpusį deguonį atominiu vandeniliu. Dideliais kiekiais vandenilio peroksidas gaunamas veikiant prask. (20%) sieros rūgštimi arba konc. fosforo rūgštimi drėgną bario peroksidą:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2;$$
$$BaO_2 + H_3PO_4 = BaHPO_4 + H_2O_2.$$

Pastaruoju metu hidroperoksidas gaminamas dideliais kiekiais elektrolizinant sulfatus. Sulfato ionai oksidinasi prie anodo iki persulfato jonų, kuriems hidrolizinantis pasidaro hidroperoksidas:

$$2SO_4^{--} - 2e = S_2O_8^{--} \text{ (prie anodo)};$$
$$S_2O_8^{--} + 2H_2O = 2SO_4^{--} + 2H^+ + H_2O_2.$$

Hidroperoksidas sumažintame spaudime nudestiliuojamas ir sukoncentruojamas iki 30—60 svorio procentų. 30% hidroperoksidas ir yra vadinamas perhidroliu; jo užšalimo temp. yra minus 30°; 60% H_2O_2 užšąla minus 55° temperatūroje. Grynas hidroperoksidas yra tirštas, plonuose sluoksniuose bespalvis skystis, lyg. sv. 1,465. Stori jo sluoksniai yra mėlynos spalvos. Su vandeniu jisai maišosi bet kuriais svorio santykiais ir gamina hidratą (lyd. temp. —51°). Hidroperoksidas pakeičia daugelyje druskų kristalizacinį vandenį ir, aplamai, gali prisijungti prie kitų junginių. Sumažintame spaudime destiliuojasi neskildamas. Prie 28 mm Hg spaudimo verda 69,7° temperatūroje. Hidroperoksidas yra labai silpna rūgštis, silpnesnė už anglies rūgštį. Jo disociacijos konstanta ($H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$) pagal Karginą yra $1{,}5 \cdot 10^{-12}$ (20° temp.).

Hidroperoksidas yra endoterminis junginys:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 45 \text{ kkal.}$$

Gryno, lygiai ir jo vandeninių tirpalų patvarumas aiškinamas nepaprastai mažu skilimo reakcijos greičiu kambario temperatūroje. Tačiau jo skilimo reakciją labai pagreitina daugelis medžiagų, pvz. platina, sidabras, mangano dioksidas, nelygaus paviršiaus kūnai, šarmai, dulkės, stiklas ir t. t. Patekusios dulkės į koncentruotą hidroperoksidą dažnai sukelia smarkų sprogimą. Apsaugojimui nuo stiklo (šarmiško) veikimo, hidroperoksidas laikomas parafinu išklotose bonkose.

Kai kurie fermentai ir enzimai (katalazė) lengvai skaido hidroperoksidą, pvz. seilės ir kraujas greit vykdo H_2O_2 skilimą. Kai kurios medžiagos sulėtina H_2O_2 skilimą, pvz. fosforo, barbituro ir šlapimo rūgštys. Hidroperoksido tirpalai su tokių stabilizatorių priemaišomis esti patvarūs net paprastuose buteliuose.

Hidroperoksidas oksidina daugelį medžiagų, pvz., Fe^{++} oksidina į Fe^{+++}, H_2SO_3 į H_2SO_4, HNO_2 į HNO_3, HJ iki palaido jodo, PbS iki $PbSO_4$ ir t. t. Tačiau lengvai deguonį atskeliančias medžiagas jis veikia kaip reduktorius, pvz. redukuoja $KMnO_4$, chlorkalkes, aukso druskų tirpalus (išskiria palaidą auksą), Ag ir Hg oksidus redukuoja iki palaidų metalų ir t. t.

Hidroperoksidas skyla atpalaiduodamas atominį (aktingą) deguonį:

$$H_2O_2 = H_2O + O.$$

Dėl to jisai vartojamas kaip dezinfektorius žaizdoms plauti ir kaip balintojas, pvz. plaukams šviesinti. Daug hidroperoksido suvartojama kitiems balintojams, ypač natrio borato peroksihidratui — $NaBO_2 . H_2O_2 . 3H_2O$ gaminti. Hidroperoksidas pažįstamas kokybiškai iš jo reakcijos su titano sulfatu, kuris virsta g e l t o n u, hidratuotu titano trioksidu:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + TiO_3 . 2H_2O.$$

Tūrio būdu hidroperoksidas nustatomas titruojant kalio permanganatu sieros rūgštimi parūgštintame tirpale:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Peroksidai. Kadangi H_2O_2 yra silpna rūgštis, tai į peroksidus galima žiūrėti kaip H_2O_2 druskas. Metalų peroksidai pasidaro metalams degant ore (Na_2O_2) arba kaitinant ore normalius oksidus iki tam tikros temperatūros (BaO_2). Peroksidai, palyginti, lengvai atskelia deguonį, ypač kaitinant, todėl ir vartojami oksidinimo reikalams. Peroksidų struktūra yra tokia pat kaip H_2O_2 struktūra, pvz. Na—O—O—Na.

Perrūgštės ir perdruskės yra junginiai, gaunami iš normalių rūgščių ir druskų, pakeičiant rūgšties —OH į —O—O—H arba —O—M į —O—O—M. Tuo būdu perrūgštėse ir perdruskėse kaip ir peroksiduose ir taip pat H_2O_2 yra vadinamasis t i l t i n i s deguonis (—O—O—), arba p e r o k s i d i n i s ryšys. Tiltinis deguonis mažai patvarus, ypač junginiui ištirpus, todėl visi tokie junginiai vartojami oksidinimo reikalams.

Rūgštys. Rūgštimis vadinami junginiai, atskeliantieji vandenilio ionų; tad vandenilis yra svarbiausioji rūgščių sudedamoji dalis. Kai rūgštį sudaro vandenilis susijungęs tik su vienu kuriuo nors metaloidu, tai rūgštis vadinama vandenilio rūgštimi, pvz. HF — fluoro vandenilio, HJ — jodo vandenilio rūgštis ir t. t. Deguonies turinčios rūgštys vadinamos d e g u o n i n ė m i s rūgštimis, kaip H_2SO_4, H_3PO_4 ir kitos. Vandeniniuose tirpaluose rūgštys yra daugiau ar mažiau suskilusios jonais. Disociacijos laipsnis praskiestame tirpale yra rūgšties stiprumo matas. Rūgštims gauti žinoma daug būdų, kurių svarbiausieji seka:

1. Oksidams jungiantis su vandeniu:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4;\ P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

2. Vykstant hidrolizei:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl;\ PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

3. Oksidinant metaloidus:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO.$$

4. Elektrolizinant deguoninių rūgščių druskų tirpalus (anodo aplinkoje pasidaro atitinkama deguoninė rūgštis).

5. Mainų reakcijose atitinkamų druskų su kitomis rūgštimis. Reaguojančios medžiagos čia taip parenkamos, kad reakcijos produktus būtų galima atskirti vieną nuo kito. Tam tikslui panaudojamas nevienodas medžiagų lakumas arba skirtingas tirpumas:

$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$ (laki);
$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$ (mažai tirpi);
$2KClO_4 + H_2SiF_6 = 2HClO_4 + K_2SiF_6$ (netirpi).

Tasai rūgštims gauti būdas yra visų bendriausias ir dažnai naudojamas.

Šarmai, arba hidroksidai. Šarmais vadinami junginiai, atskeliantieji hidroksilo ionų. Praktiškai šarmais vadinami tik vandenyje tirpūs hidroksidai. Stipriausi šarmai yra šarminių ir žemės šarminių metalų hidroksidai. Nėra principinio skirtumo tarp šarmų

ir deguoninių rūgščių, nes vadinamieji amfoteriniai hidroksidai disocijuoja kaip rūgštys ir kaip šarmai:

$$MeOH \rightleftarrows MeO^- + H^+ \rightleftarrows Me^+ + OH^-.$$

Pagal veikiančiųjų masių dėsnį:

$$\frac{[MeO^-] \cdot [H^+]}{[Me^+] \cdot [OH^-]} = \text{const.}$$

Dedant stiprios rūgšties (H^+) į amfoterinio hidroksido tirpalą, pusiausvyra $MeO^- + H^+ \rightleftarrows Me^+ + OH^-$ pasistumia dešinėn, o dedant stipraus šarmo — kairėn. Amfoteriniai hidroksidai yra šarmai stiprių rūgščių atžvilgiu ir yra rūgštys stiprių šarmų atžvilgiu. Šarmams gauti būdai yra tie patys kaip deguoninėms rūgštims, tik ne visi tie būdai turi praktinės reikšmės. Svarbiausieji šarmų gavimo būdai yra šie:

1. Oksidų veikimas vandeniu (turi praktinės reikšmės tik kalcio hidroksidui gauti):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Kitų metalų oksidai yra retai sutinkami (Na_2O, K_2O) arba per lėtai reaguoja su vandeniu. Ne tik oksidai, bet ir kai kurie kiti junginiai prijungę vandenį virsta šarmais, pvz.:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

2. Hidrolizės reakcijose:

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$$

Panašios reakcijos vykdomos tik surišant pasidarančius vandenilio ionus, kad pastarųjų koncentracija nebūtų didelė. Tam tikslui tinka natrio acetatas, bario karbonatas ir kitos medžiagos:

$$BaCO_3 + 2H^+ = Ba^{++} + H_2O + CO_2.$$

3. Oksidinant metalus, esant vandeniui:

$$2Fe + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3.$$

Šarminius ir žemės šarminius metalus oksidina patsai vanduo:

$$Na + H_2O = NaOH + \frac{1}{2}H_2.$$

4. Elektrolizinant stiprių metalų druskų vandeninius tirpalus, katodo aplinkoje pasidaro hidroksidas. Šiuo būdu gaminami natrio ir kalio šarmai, nes išskirti prie katodo palaidi metalai reaguoja su vandeniu ir duoda šarmus.

5. Mainų reakcijose tarp atitinkamų druskų ir kitų šarmų, panaudojant skirtingus reakcijos produktų tirpumus arba lakumus:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH \text{ (lakus)};$$
$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2RbOH + BaSO_4 \text{ (netirpus)};$$
$$AlCl_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Cl + Al(OH)_3 \text{ (netirpus)}.$$

Šisai hidroksidams gauti būdas yra bendriausias ir dažniausiai vartojamas.

3. LITIS

Litis nėra retas elementas, jisai sudaro apie $5 \cdot 10^{-3}\%$ žemės plutos. Jo mineralai nesudaro didelių klodų, bet yra susimaišę su kitų šarminių metalų mineralais. Pramonei svarbesni ličio mineralai yra l e p i d o l i t a s — $(Li,K)_2Al_2(Si_3O_9)(F,OH)_2$ ir s p o d u m e n a s — $(Li,Na)Al(SiO_3)_2$. Didesni lepidolito kiekiai randami Urale, Užbaikalėje, Kalifornijoj, Kanadoj ir Australijoj; spodumenas randamas taip pat Užbaikalėje, JAV ir Madagaskare. Kiti ličio mineralai, pvz. p e t a l i t a s $(Li,Na,H)Al(Si_2O_5)_2$ ir t r i f i l i n a s — $Li(Fe,Mn)PO_4$ pramoninės reikšmės neturi.

Litis atrastas 1817 m. minerale p e t a l i t e. Vėliau litis buvo rastas lepidolite ir kituose mineraluose. Palaidą litį pavyko gauti, elektrolizinant ličio chloridą (1855 m.).

Gavimas. Daugiausia palaido ličio gaunama elektrolizinant sulydytus halogenidus. Elektrolizei imami halogenidų mišiniai, nes jie lydosi žemesnėje temperatūroje negu grynos druskos. Be to, litis gaunamas kaitinant hidroksidą su metaliniu magniu arba chloridą su kaliu:

$$2LiOH + Mg = MgO + H_2O + 2Li;$$
$$LiCl + K = KCl + Li.$$

Savumai. Litis yra iš visų metalų lengviausias (lyg. sv. 0,534), o jo specif. šilima yra iš visų elementų didžiausia (0,94) 26,5—99,7° temperatūrų ribose. Jis yra kietesnis už natrį ir kalį. Šviežiai perpiauto ličio paviršius yra sidabro baltumo su nežymiu gelsvu atspalviu. Įtempimo eilėje litis stovi už natrio ir bario, bet prieš kalcį ir stroncį. Litis ir jo junginiai nudažo bespalvę liepsną karmino raudonumo spalva; ličio spektrui yra būdingos dvi linijos: raudona 6708 Å ir oranžinė 6103 Å. Ličio ionas dėl mažo radijuso yra daugiau vandenyje hidratuotas už kitų metalų ionus ir dėl to mažiau judrus. Sausame ore, lygiai kaip ir sausame deguonyje, litis nereaguoja net 200° temperatūroje. Aukštesnėje temperatūroje jis užsidega šviesiai balta liepsna ir virsta Li_2O. Litis skaido vandenį nesilydydamas. Su vandeniliu reaguoja 500—800°, o su azotu — kambario temperatūroje. Su amoniaku gamina amidą. Tirpdamas skystame amoniake, gamina mėlyną tirpalą. Aukštesnėje temperatūroje energingai reaguoja su halogenais ir siera. Lengvai tirpsta rūgštyse.

Vartojimas. Seniau ličio junginiai buvo vartojami tik medicinoje. Mat ličio karbonatas, citratas ir salicilatas tirpina šlapumo rūgšties druskas (akmenis), nusėdančias organizme. Dabartiniu metu vis didesni metalinio ličio kiekiai suvartojami metalurgijoje, nes nedideli ličio kiekiai labai pagerina lydinių kokybę. Ličio lydinys su švinu atstoja babitą; litis padidina duraliuminio kietumą (skleronas). Be to, litis vartojamas ištirpusiam deguoniui ir sierai prijungti (pašalinti) sulydytame varyje ir nikelyje.

Junginiai. Litis savo junginiuose esti bespalvio, teigiamo, vienvalenčio iono pavidalu. Ličio hidroksidas yra stiprūs šarmai. Dauguma ličio druskų, kaip ir kitų šarminių metalų druskos tirpsta vandenyje. Čia litis išsiskiria iš kitų šarminių metalų mažu karbonato ir fosfato tirpumu ir kai kurių jo druskų tirpumu organiniuose tirpikliuose, kaip alkoholiai, eteris ir pan. Silpnų rūgščių ličio druskos hidrolizinasi vandenyje, todėl jų tirpalai turi šarminę reakciją.

Ličio hidridas ir amidas. Tie junginiai gaunami kaitinant litį vandenilio arba amoniako srovėje:

$$2\,Li + H_2 = 2\,LiH; \qquad 2\,Li + 2\,NH_3 = H_2 + 2\,LiNH_2.$$

Tai yra baltos, kristalinės medžiagos, patvaresnės už atitinkamus natrio ir kalio junginius. Hidridas reaguoja su vandeniu energingai, o amidas — lėtai:

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2;$$
$$LiNH_2 + 2\,H_2O = LiOH + NH_4OH.$$

Elektrolizinant sulydytą ličio hidridą, vandenilis atsipalaiduoja prie anodo.

Ličio nitridas. Metalinis litis drėgname ore kambario temperatūroje pamažu virsta Li_3N. Aukštesnėje temperatūroje reakcija vyksta energingai. Tai yra raudonai rudi, sausame ore patvarūs milteliai. Vanduo juos skaido taip:

$$Li_3N + 3\,H_2O = 3\,LiOH + NH_3.$$

Ličio oksidai. Degdamas ore arba deguonyje litis virsta oksidu.

$$2Li + \frac{1}{2}O_2 = Li_2O + 143{,}3\ kkal.$$

Ličio hidroksidas arba karbonatas 800° temperatūroje taip pat virsta oksidu:

$$2LiOH = Li_2O + H_2O; \qquad Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2.$$

Tai yra balti milteliai, kurie su vandeniu virsta hidroksidu.

Ličio peroksidas — Li_2O_2 pasidaro iš ličio hidroksido ir hidroperoksido.

Ličio hidroksidas gaunamas elektrolizinant ličio chlorido tirpalą arba maišant ličio sulfato ir bario hidroksido tirpalus:

$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2LiOH.$$

Nufiltravus netirpų bario sulfatą ir garinant LiOH tirpalą, pasidaro $LiOH \cdot H_2O$. Hidratas, šildomas vandenilio srovėje, virsta LiOH. Tai yra balta, mažai higroskopinė medžiaga. Viename litre vandens tirpsta 5,3 grammol. LiOH. Prask. tirpaluose LiOH visiškai (praktiškai) suskyla į jonus. Kaitinant arti 800° temp., jis atskelia vandenį ir virsta oksidu.

Ličio halogenidai. Visi keturi ličio halogenidai gaunami tirpinant ličio karbonatą atitinkamose halogenų vandenilių rūgštyse. Tai yra bespalvės, kristalinės medžiagos. LiF savo mažu tirpumu vandenyje skiriasi iš kitų trijų halogenidų tarpo. Šimte dalių vandens 18° temp. tirpsta 0,27 svorio dalys LiF. Kiti halogenidai

yra gerai tirpios medžiagos. LiF gamina su fluoridais dvigubus junginius, pvz.:

$$2LiF + 2HF = 2LiHF_2; \qquad LiF + BF_3 = LiBF_4.$$

Ličio chloridas, bromidas ir jodidas yra higroskopinės medžiagos, jos gamina visą eilę hidratų su viena, dviem ir trimis molekulėmis vandens, pvz., $LiCl \cdot 3H_2O$, $LiBr \cdot 2H_2O$, $LiJ \cdot H_2O$. Ličio chloridas yra tirpus organiniuose tirpikliuose. Jo alkoholinių tirpalų didelis elektrinis laidumas rodo, kad jis yra susiskaidęs ionais.

Ličio sulfatas ir nitratas. Tos ličio druskos gaunamos veikiant atitinkama rūgštimi ličio karbonatą. Jų savumai yra panašūs į halogenidų savumus. Li_2SO_4 negamina alūnų, tuo jisai skiriasi nuo kitų šarminių metalų sulfatų. Ličio sulfatas kristalinasi $Li_2SO_4 \cdot 2H_2O$ pavidalu ir nustoja kristalinimosi vandens šildant virš 100° temp. Ličio nitratas kristalinasi su $3H_2O$.

Ličio fosfatas ir karbonatas yra mažai tirpios ličio druskos. 1 g $Li_3PO_4 \cdot 2H_2O$ 18° temp. tirpsta 2539 g vandens. Ličio karbonato tirpumas vandenyje mažėja kylant temperatūrai, būtent:

temp.	0°	10°	20°	50°	75°	100°
Li_2CO_3 g 100-te g H_2O	1,54	1,41	1,33	1,18	0,87	0,73.

Sumaišius vidutiniai koncentruotus tirpių ličio druskų tirpalus su fosfatų arba karbonatų tirpalais, gaunamos ličio fosfato arba karbonato baltos nuosėdos:

$$3LiCl + Na_2HPO_4 + NaOH = 3NaCl + H_2O + Li_3PO_4;$$
$$2Li^+ + CO_3^{--} = Li_2CO_3.$$

Li_2CO_3 yra svarbiausia Li druska, ji vartojama visiems kitiems ličio junginiams gauti.

Iš analizės. Kokybinis ličio identifikavimas atliekamas dažniausiai spektroskopu arba iš bespalvės liepsnos nudažymo raudonai. Ličio identifikavimą reagentais, lygiai kaip ir jo kiekybinį nustatymą, sunkina tai, kad vieni jo junginiai yra panašūs į natrio, o kiti — į kalcio ir magnio junginius, pvz., $Li_2\ PtCl_6$, $LiHC_4H_4O_6$, $Li_3Co(NO_2)_6$ ir $LiClO_4$ yra tirpios medžiagos (kaip

Na), o Li_3PO_4, Li_2CO_3 ir LiF sunkiai tirpsta (kaip Mg ir Ca). Litis atskiriamas nuo kitų šarminių metalų panaudojant LiCl tirpumą alkoholio ir eterio mišinyje arba amilo alkoholyje. Be to, ličio chloridas tirpsta konc. druskos rūgštyje, o kiti chloridai — netirpsta. Kiekybiškai nustatomas litis pasveriant sulfato, o kartais fosfato arba fluorido pavidalu.

4. NATRIS

Natris, kaip ir kiti aktingi metalai, randamas gamtoje tik junginiuose. Natrio junginiai yra paplitę. Skaičiuojama, kad natris sudaro 2,6% žemės plutos. Labai paplitęs ir plačiai vartojamas natrio mineralas yra akmeninė druska, arba natrio chloridas. Didžiuliai akmeninės druskos klodai randami įvairiose žemės rutulio vietose (Solikamskas, Artemovskas, Užbaikalė, Stasfurtas, Vielička, ir t. t.). Tatai yra išdžiūvusių jūrų likučiai. Jūrų vandenyje natrio chlorido kiekis svyruoja gana plačiose ribose:

Baltijos jūroje yra 0,6—1,7 % NaCl
Šiaurės „ „ apie 2,5 „ „
Vidužemio „ „ „ 3 „ „
Raudonojoje „ „ „ 3,5 „ „
Mirties „ „ „ 20 „ „

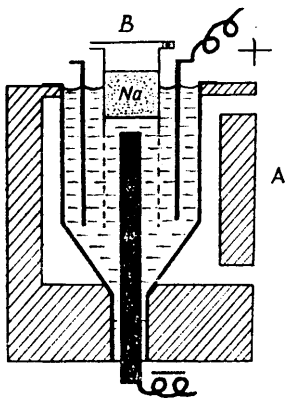
Be akmeninės druskos yra ir kiti natrio mineralai, pvz.:

Čilė salietra — $NaNO_3$,
kriolitas — Na_3AlF_6,
boraksas — $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$,
albitas — $NaAlSi_3O_8$,
nefelinas — $NaAlSiO_4$,
ultramarinas — $Na_3Al_3Si_3O^{12} . Na_2S_2$,
natrolitas — $Na_2Al_2Si_3O_{10} . 2H_2O$.

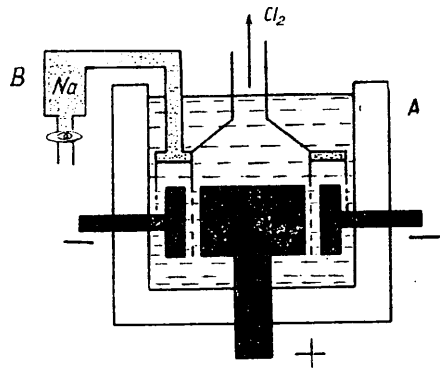
Tik flogistonistai (1700—1781 m.) pradėjo skirti natrio ir kalio junginius, o anksčiau tų dviejų metalų junginiai buvo painiojami. Kalio ir natrio junginių skirtingas liepsnos dažymas pastebėtas apie 1758 m. Palaidas natris gautas XIX šimt. pradžioje elektrolizinant natrio hidroksidą.

Gavimas. Nemaži palaido natrio kiekiai šiuo metu gaunami išimtinai elektrolizės būdu. Seniau elektrolizindavo sulydytą natrio hidroksidą, kurio lyd. temp. yra žemesnė negu NaCl lyd. temp. Dabartiniu metu elektrolizinamas sulydytas natrio chloridas, kurio lyd. temp. sumažinama, pridėjus kalcio chlorido. NaOH ir

NaCl elektrolizės aparatai schemiškai pavaizduoti *13* ir *14* pav. Geležinė celė NaOH elektrolizinti yra įstatoma į krosnį A, geležinis stiebas imamas katodu (—), trumpas geležinis cilindras B su pritvirtintu cilindriniu geležiniu tinkleliu užvožia katodą. Geležinis tinklelis trukdo atsipaiaiduojančiam prie katodo natriui



13 pav. NaOH elektrolizė



14 pav. NaCl elektrolizė

pasiekti anodą. Pasigaminantis natris, dėl mažo lyg. svorio, kyla į viršų ir susirenka geležiniame cilindre sulydytos masės paviršiuje. Prie anodo atsipalaiduoja deguonis ir vanduo:

$$2OH^- - 2e = \frac{1}{2} O_2 + H_2O.$$

Elektros srovė suskaido dalį atsipalaiduojančio vandens, dėl to prie katodo kartu su natriu atsipalaiduoja vandenilis, kuris sudega prie praviro cilindro dangčio. Sulydytoje NaOH masėje pasitaikančios priemaišos susirenka susiaurintame celės dugne. Elektrolizės metu svarbu turėti minimalią sulydyto NaOH temperatūrą. Aukštesnėje temperatūroje palaidas natris tirpsta sulydytoje masėje ir oksidinasi ištirpusiu deguoniu. Toji priežastis ir trukdė seniau gaminti natrį, elektrolizinant NaCl. Kai susiprasta pažeminti NaCl lyd. temp. iki 600°, pridedant $CaCl_2$, tai ir natris imta gaminti iš NaCl. Sulydytą NaCl elektrolizina akmeniniame puode A. Katodu imama geležis, o anodu — grafitas. Natrio chloridas laikomas sulydytas šildant pačia srove. Virš

sulydytos masės susidaro kietos druskos pluta, kuri apsaugo nuo oro veikimo ir greito vėsimo. Prie apgaubtų geležiniais cilindrais ir tinkleliais katodų atsipalaiduojantis natris išteka į indą B. Kambario temperatūroje natrio chlorido susidarymo šilima yra didesnė negu kalcio chlorido, bet aukštoje temperatūroje — atvirkščiai:

temp.	20°	620°
NaCl	97,8 kkal.	90,5 kkal.
$\frac{1}{2}CaCl_2$	95,5 „	90,9 „

Dėl to, elektrolizinant sulydytą natrio ir kalcio chloridų mišinį tik nedaug kalcio teišsiskiria prie katodo. Gautame natryje yra apie 1% kalcio. Iš lėto aušinant natrio ir kalcio lydinį, beveik visas kalcis išsiskiria iš natrio, nes kalcio tirpumas natryje smarkiai puola su temperatūra.

Savumai. Natris yra minkštas, baltos sidabrinės spalvos metalas. Šviežiai atpiauto metalo blizgantis paviršius tuojau apsitraukia oksidų plėvele. Natrio elektrinis laidumas yra 22 kartus didesnis už gyvsidabrio, o varža tris kartus didesnė už sidabro. Garų būsenoje dalis natrio atomų (priklausomai nuo temperatūros) yra asocijuoti į dviatomines molekules, pvz. 570° temp. ir 13,5 mm Hg spaudime 13% natrio atomų yra asocijuoti į Na_2. Natrio garai yra purpurinės (violetinės) spalvos, tokios pat spalvos yra ir jo koloidiniai tirpalai (pvz. skystame amoniake). Natris, reaguodamas su vandeniu, susilydo, o sulaikytas vandens paviršiuje, uždega atsipalaiduojantį vandenilį:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Degdamas ore natris gamina peroksidą — Na_2O_2. Su alkoholiais gamina alkoholiatus:

$$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5ONa + H_2.$$

Su sausu Cl_2 natris nereaguoja, o drėgname chlore sudega į NaCl. Natris nereaguoja su parafinu, eteriu arba žibalu. Natris, šildomas vandenilio atmosferoje, gamina hidridą — NaH, o

amoniako atmosferoje — amidą ($NaNH_2$). Su atominiu azotu natris gamina nitridą — Na_3N arba azidą — NaN_3. Labai būdinga natrio spektrui ryški geltona linija, vadinamoji D linija 5893 Å, yra naudojama orientiru, tiriant kitų elementų spektrus. Natrio, lygiai kaip ir jo junginių garai dažo bespalvę liepsną geltonai.

Vartojimas. Daug palaido metalo suvartojama natrio peroksidui gaminti. Natrio cianidas ir grynas natrio hidroksidas gaminami taip pat iš palaido natrio. Natris vartojamas įvairioms organinėms sintezėms. Metalinio natrio akivaizdoje polimerinasi angliavandenilis b u t a d i e n a s ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) virsdamas dirbtiniu kaučiuku; todėl dirbtinio kaučiuko pramonė suvartoja nemažai natrio. Laboratorijose vartojamas natris dažnai išspaudžiamas rankiniu presu į įvairaus storumo siūlus, kurie vartojami eteriui džiovinti ir įvairioms sintezems. Natris laikomas žibale.

Junginiai. Vienvalentis teigiamas natrio ionas yra bespalvis. Visi natrio junginiai, ypač lakesnieji, dažo liepsną intensyviai geltonai. Natrio hidroksidas yra stiprūs šarmai. Beveik visos natrio druskos tirpsta vandenyje. Silpnųjų rūgščių druskų tirpalai dėl hidrolizės turi šarminę reakciją.

Natrio hidridas. Kaitinant natrį sauso vandenilio srovėje iki 400° temp., pasidaro plonos NaH adatėlės. Čia vandenilis yra neigiamas, nes elektrolizinant NaH, vandenilis eina prie anodo. Vanduo suardo natrio hidridą:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2.$$

Sausas amoniakas paverčia jį amidu, o drėgnas CO_2 — formiatu:

$$NaH + NH_3 = NaNH_2 + H_2;$$
$$NaH + CO_2 = HCOONa.$$

Natrio amidas pasidaro kaitinant natrį sauso NH_3 srovėje 300—400° temperatūroje:

$$2Na + 2NH_3 = 2Na\,NH_2 + H_2.$$

Natrio amidas lydosi 155° temp. ir apie 400° temp. išgaruoja. Jo garai kondensuojasi į kristalinę masę. Nuo vandens skyla (kartais su sprogimu), atpalaiduodamas daug šilimos:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + H_2.$$

Natrio amidas vartojamas daugeliui organinių sintezių vietoj palaido natrio.

Natrio oksidas — Na_2O pasidaro degant natriui oro nepritekliuje. Geriausia jisai gauti kaitinant natrio peroksidą, hidroksidą arba nitritą su metaliniu natriu:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O;$$

$$NaOH + Na = Na_2O + \frac{1}{2} H_2;$$

$$NaNO_2 + 3Na = 2Na_2O + \frac{1}{2} N_2.$$

Paskutinioji reakcija turi pramoninės reikšmės. Na_2O yra retai vartojama, balta medžiaga. Energingai jungiasi su vandeniu ir virsta NaOH.

Natrio peroksidas — Na_2O_2 yra gelsvi milteliai. Kaitinamas Na_2O_2 susilydo beveik neskildamas. Mišinyje su lengvai oksidinamomis medžiagomis, kaip anglis, medžio piūvenos, medvilnė, šiaudai, smulkus Al ir pan. gali smarkiai sprogti. Su anglies monoksidu gamina sodą, o su CO_2 — sodą ir deguonį:

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3;$$

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + \frac{1}{2} O_2.$$

Tirpdamas vandenyje natris atpalaiduoja daug šilimos, nes pasidaro $Na_2O_2 . 8H_2O$. Yra žinomi ir kitoki hidratai, pvz. $Na_2O_2 . H_2O$ ir $Na_2O_2 . 2H_2O$. Praskiestuose tirpaluose Na_2O_2 skyla pagal lygtį:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2Na^+ + 2OH^- + H_2O_2.$$

Tirpstant Na_2O_2 neaušinamame vandenyje, atskyla deguonis.

Na_2O_2 gaminamas deginant natrį atvirame sausame ore. Daug Na_2O_2 suvartojama balinimo reikalams. Balinant šilką, vilną, šiaudus, plunksnas, medį, ragą, kaulą ir t. t., mirkoma vadinamojoje balinimo vonioje. Vonia paruošiama tirpinant Na_2O_2 sieros rūgštimi parūgštinfame vandenyje, kad būtų palaidi šarmai surišti. Na_2O_2 vartojamas deguoniui iš CO_2 regeneruoti dujokaukėse, povandeniniuose laivuose ir kitur. CO_2 molis atpalaiduoja tik pusę molio deguonies:

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + \frac{1}{2} O_2.$$

Todėl deguoniui regeneruoti imamas Na_2O_2 ir K_2O_4 mišinys:

$$Na_2O_2 + K_2O_4 + 2CO_2 = K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2O_2.$$

Tuo būdu visas iškvėpuotas CO_2 paverčiamas deguoniu, ir aplinkos dujų tūris nekitėja. Laboratorijose Na_2O_2 taip pat neretai naudojamas, ypač ardant įvairius sulfidinius mineralus.

Natrio hidroksidas — NaOH yra kristalinė, balta, nepermatoma, trapi ir labai higroskopinė medžiaga. Laboratorijose vartojamas lazdelių, žirniukų arba žvynelių pavidalu, lyg. sv. 2,13, lyd. temp. 328°. Raudonoje kaitroje jis žymiai sublimuojasi. Tirpdamas vandenyje, atpalaiduoja daug šilimos, nes natrio ionai smarkiai hidratinasi. Iš vandens kristalinasi su įvairiu vandens molekulių kiekiu (nuo 1 iki $7H_2O$). NaOH tirpumas vandenyje labai kinta su temperatūra:

0°	20°	100° temp.
42	109	342 g NaOH/100-te g vandens.

Etilo ir metilo alkoholiuose NaOH taip pat žymiai tirpsta.

Visų seniausiai žinomas būdas NaOH gauti yra sodos veikimas kalkių tirpalu:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Silpnai šarminis sodos tirpalas, veikiamas kalkėmis, duoda stipriai šarminį („kaustinį") $CaCO_3$ filtratą, t. y. NaOH tirpalą. Iš čia ir kilo prekybinis NaOH pavadinimas „kaustinė soda" arba tiesiog „kaustikas". Šisai NaOH tirpalo gavimo būdas buvo žinomas ir senovės egiptiečiams, nes Plinius rašė, kad egiptiečiai s u s t i p r i n a sodą, veikdami ją degtomis kalkėmis. Tasai NaOH gavimo būdas yra, palyginti, rentabiliškas, jei soda gaminama Leblano būdu, nes gautų sodos tirpalų nebereikia išgarinti. Gaminant sodą Solvejaus būdu, gaunamas sausas Na_2CO_3, kurį reikia tirpinti vandenyje, o paskui vėl reikia garinti vandenį, kad būtų gautas kietas NaOH. Todėl iš Solvejaus sodos gamina NaOH, kaitinant sodą su Fe_2O_3;

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = CO_2 + Na_2O \cdot Fe_2O_3.$$

Natrio feritas, hidrolizinamas vandeniu, virsta NaOH:

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + 2H_2O = Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2NaOH.$$

Taip gautas 25—30% NaOH tirpalas išgarinamas.

Didžiausi NaOH kiekiai gaminami elektrolizinant NaCl tirpalą. Einant srovei vandeniniu NaCl tirpalu, prie anodo išsiskiria chloras.

$$Cl^- - e = \frac{1}{2} Cl_2.$$

Prie katodo atsipalaiduoja vandenilis, bet ne natris, nes ir mažai vandenilio ionų koncentracijai esant, vandenilio išlydžio potencialas yra mažesnis negu natrio:

$$H_2O = H^+ + OH^-;$$

$$H^+ + e = \frac{1}{2} H_2 \text{ arba}$$

$$H_2O + e = \frac{1}{2} H_2 + OH^-.$$

Prie katodo atsipalaiduoja vandenilis ir didėja hidroksilo ionų koncentracija. Hidroksilo ionai tirpale turi ekvivalentinį natrio ionų kiekį, pasidariusį atsipalaidavus chlorui. Svarbu, kad katodo aplinka su didėjančia šarmų koncentracija nesusidurtų su anodo aplinkoje atsipalaiduojančiu chloru, nes hidroksilo ionai reaguoja su chloru, gamindami chlorido ir hipochlorito ionus:

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + ClO^- + H_2O.$$

Pastarajai reakcijai išvengti, katodas atskiriamas nuo anodo. Priklausomai nuo atskyrimo būdo, elektrolizė atliekama d i a f r a g m o s, v a r p o arba g y v s i d a b r i o metodais. Diafragmos metodas yra dažniausiai naudojamas.

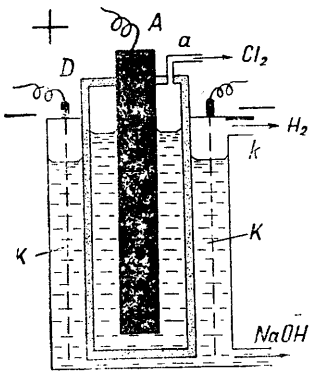
Diafragmos metodo aparatas pavaizduotas *15* pav. Grafitinis anodas **A** atskirtas nuo geležinio (tinklelis) katodo K diafragma D.

Diafragma (indas) daroma iš asbesto arba iš cemento ir NaCl mišinio. Natrio chloridui ištirpus, lieka sukietėjęs, koringas betonas.

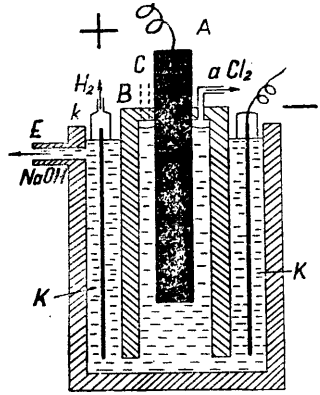
Prie anodo atsipalaidavęs Cl_2, išeina vamzdeliu a, o prie katodo atsipalaidavęs H_2, išeina vamzdeliu k.

Varpo metodo aparatas pavaizduotas *16* pav. Aparato veikimas paremtas tuo, kad šarminio katodo tirpalo lyg. sv. yra didesnis už anodo tirpalo lyg. sv. Grafitinis anodas A, įstatytas pro varpo B viršų, o geležinis katodas K apriestas aplink varpą. Vamzdeliu a išeina Cl_2, o vamzdeliu k — vandenilis. Pro C visą laiką pilamas sotus NaCl tirpalas, o pro E išteka NaOH tirpalas su NaCl priemaišomis.

Gyvsidabrio metode katodu imamas gyvsidabris. Mat, vandenilio antvoltažis gyvsidabriui yra didelis ir, be to, natris turi didelį palinkimą gaminti su Hg amalgamą. Todėl prie katodo išsiskiria ne vandenilis, bet natris, kuris su gyvsidabriu sudaro amalgamą. Kitame inde natrio amalgamai reaguojant su vandeniu, pasidaro NaOH, o gyvsidabris grąžinamas atgal.



15 pav. NaOH gavimas diafragmos metodu



16 pav. NaOH gavimas varpo metodu

Natrio hidroksidas labai plačiai vartojamas. Jisai vartojamas muilui virti, dirbtiniam šilkui gaminti, naftos produktams valyti, dažų bei farmaceutinių gaminių pramonėje ir kitur. Laboratorijose vartojamas grynas NaOH gaminamas dažniausiai iš metalinio natrio.

Natrio karbonatas — Na_2CO_3, dažnai vadinamas soda, yra vienas svarbiausių natrio junginių. Sodos svarba paremta daugiausia jos hidrolize vandenyje ir delei to pasidarančia šarmine tirpalo reakcija:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2CO_3.$$

Be to, iš natrio karbonato labai lengva gauti kitas natrio druskas, nes silpna ir laki anglies rūgštis, tiksliau sakant CO_2, lengva išstumti kitomis rūgštimis.

Bevandenė soda yra balti miltelіai, lyg. sv. 2,4—2,5, lyd. temp. apie 850°. Gerai tirpsta vandenyje ir tirpdama įšyla, nes pasidaro dekahidratas — $Na_2CO_3 . 10H_2O$. Dekahidratas kristalinasi že-

miau 32° temp. į monoklininius, permatomus kristalus, lyg. sv. 1,45. Tie kristalai 32° temperatūroje susilydo savo kristalizaciniame vandenyje. Yra žinomas ir rombinis heptahidratas — $Na_2CO_3 . 7H_2O$, kuris yra patvarus tik kontakte su tirpalu 32—35 temperatūroje. Žinomas monohidratas — $Na_2CO_3 . H_2O$ taip pat kristalinasi rombine sistema.

Nedideli, palyginti, sodos kiekiai randami gamtoje kai kurių ežerų vandenyje (Sibiras, Kalifornija). Kai kada ežeruose išsiskiria dviguba $Na_2CO_3 . NaHCO_3$ druska, vadinamoji t r o n a. Soda išskiriama iš ežerų vandens, leidžiant CO_2 ir paverčiant mažai tirpia hidro druska:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3.$$

Kaitinant išsiskyrusį hidrokarbonatą, reakcija vyksta atgal ir gaunama soda; atsipalaidavęs CO_2 vėl leidžiamas į vandenį.

Kai kurių jūros žolių pelenuose vietoj kalio karbonato randama soda. Iš tokių pelenų seniau soda ir buvo gaunama (iki XVIII šimt. pabaigos).

Soda buvo žinoma jau ir žiloje senovėje. Ją gaudavo Egipte garindami sodingą ežerų vandenį. Alchemikai vadino sodą nitrum. XVI šimt. tasai pavadinimas buvo pakeistas į natrum, o nitrum imta vadinti salietra. Viduramžiais sodą gaudavo iš jūrių žolių pelenų, o iš medžių pelenų gamindavo kalio karbonatą (potašą). Natrio ir kalio karbonatus alchemikai laikė viena ir ta pačia medžiaga. Tik XVIII šimt. buvo pradėta skirti natrio ir kalio junginiai ir kalis imta laikyti atskiru elementu.

XVIII šimt. Prancūzijoje buvo gaminamas dar ir dabar žinomas Marselio muilas. Tam muilui reikalingi šarmai buvo gaminami iš angliškos importuotos sodos. XVIII šimt. pabaigoje prancūzų-anglų karų metu sodos importas, o su juo ir muilo gamyba Prancūzijoj, sustojo. Prancūzų revoliucinė vyriausybė paskelbė konkursą pagaminti sodą iš natrio chlorido. Konkursą laimėjo Leblanas (1755—1806), pagaminęs sodą pagal šias reakcijas.

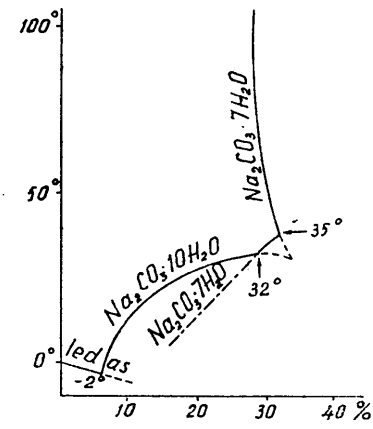
$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl;$$
$$Na_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + Na_2S;$$
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Leblano metodas. Natrio chloridas veikiamas sieros rūgštimi aukštesnėje temperatūroje paverčiamas natrio sulfatu. Abi pasku-

tinės reakcijos vykdomos kartu tam tikrose krosnyse aukštoje temperatūroje:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = CaS + 2CO_2 + 2Na_2CO_3.$$

Anglies dioksidas buvo išleidžiamas laukan, o sukepusi kalcio sulfido, sodos ir kitų priemaišų masė buvo ekstrahuojama karštu vandeniu. Soda ištirpsta, o mažai tirpus CaS atskiriamas. Soda ekstrahuojama eilėje bakų; tekėdamas jais vanduo prisisotina soda. Vandenį išgarinus, gaunama sausa soda.



17 pav. Sodos hidratų tirpumas

Leblano metodas padarė perversmą sodos gamyboj ir ji nustota gaminti iš pelenų. Kadangi soda buvo vartojama beveik tiktai muilo ir stiklo gamybai, tai buvo sakoma, kad Leblanas davė žmonijai šviesą ir švarą, bet, nepaisant to, išradėjas mirė skursdamas.

Leblano būdu gauta soda nėra gryna, bet ji nesunku gauti gryna, perkristalinant arba paverčiant mažai tirpiu hidrokarbonatu. Na_2CO_3 žinomas deka-, hepta-, ir monohidrato pavidalu; jų tirpumas vaizduojamas *17* pav. Šildant sodą iki 280° temp., ji virsta bevandene Na_2CO_3 druska, kuri sugeria vandenį ir vėl virsta dekahidratu. Kristalinė soda, arba dekahidratas, laikoma atvirame ore netenka dalies vandens ir virsta mono ir dekahidrato mišiniu. Soda, kaip ir natrio sulfatas, gamina persotintus tirpalus.

Sotinant CO_2 šaltus natrio karbonato tirpalus, išsiskiria mažai tirpus natrio hidrokarbonatas:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3.$$

Natrio hidrokarbonatas vartojamas medicinoje kaip g e r i a m o j i s o d a. Šildomas hidrokarbonatas vėl virsta karbonatu:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Tatai naudojama sodai valyti, nes iš negrynos sodos tirpalų išsiskyręs grynas hidrokarbonatas paverčiamas gryna soda.

Gaminant sodą Leblano būdu, gaunama daug kalcio sulfido, kuris susiprasta perdirbti į vertingą sierą. Kaitinant CaS anglies dioksido ir vandens garų atmosferoje, pasidaro H_2S:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S.$$

Nepilnai sudegdamas H_2S virsta siera:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Iki 1870 m. Leblano būdas neturėjo konkurento, bet tuo laiku Solvejus išdirbo vadinamąjį amoniakinį sodos gavimo būdą, kuris daug kur nukonkuravo Leblano būdą. Gaminant sodą Solvejaus būdu, imamas natrio chlorido tirpalas ir po spaudimu leidžiamas į jį CO_2 ir NH_3:

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Mažai tirpus hidrokarbonatas išsiskiria, o amonio chloridas lieka ištirpęs. Anglies dioksidas gaunamas kaitinant kalkakmenį (gaminant kalkes):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Amonio chloridą šildant su kalkėmis, gaunamas amoniakas:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Regeneruotas amoniakas vėl leidžiamas gamybon. Racionaliai vykdant gamybą, amoniako nuostoliai siekia 0,25—0,5% nuo pagaminto sodos kiekio.

Nors Solvejaus būdu gaminant sodą reakcija vykdoma viename inde, bet iš tikrųjų ten pirma pasidaro tirpus amonio hidrokarbonatas:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3,$$

kuris su natrio chloridu gamina mažai tirpų $NaHCO_3$:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Tuo būdu natrio hidrokarbonatas pasidaro dėl mažo jo tirpumo. Kaitinant natrio hidrokarbonatą, gaunama bevandenė soda, o atsipalaidavęs CO_2 vėl leidžiamas gamybon:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Solvejaus metode lieka pašalinis produktas — $CaCl_2$.

Kai kur soda gaminama iš kriolito — Na_3AlF_6. Kriolitas, kaitinamas su kalkakmeniu, virsta natrio aliuminatu, o pastarasis su vandeniu ir CO_2 duoda sodą:

$$Na_3AlF_6 + 3CaCO_3 = Na_3AlO_3 + 3CaF_2 + 3CO_2;$$
$$2Na_3AlO_3 + 3H_2O + 3CO_2 = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3.$$

Kriolitinė soda yra labai gryna.

Soda yra vienas svarbiausių cheminės pramonės produktų. Didžiausi jos kiekiai suvartojami stiklo ir muilo pramonėje. Be to, ji vartojama kitiems natrio junginiams, kaip boraksas, natrio fosfatas, skystas stiklas, natrio šarmai ir t. t. gaminti. Nemaži sodos kiekiai suvartojami skalbimui, popierio ir dažų gamyboje, vandeniui minkštinti ir kitiems reikalams.

Natrio hidrokarbonatas. Tatai yra sausame ore patvarūs, balti milteliai. Jisai gaunamas leidžiant CO_2 į sotų, šaltą sodos tirpalą:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3.$$

Gaminant sodą amoniakiniu būdu, natrio hidrokarbonatas gaunamas kaip tarpinis produktas. Ištirpęs vandenyje arba drėgname ore hidrokarbonatas pamažu atskelia CO_2. 65° temp. tasai skilimas vyksta greit. Hidrokarbonato tirpumas CO_2 sočiame vandenyje yra toks (pagal Fedotjevą):

0°	15°	30°	45°	temp.
6,9 g	8,8 g	11,02 g	13,86 g	$NaHCO_3$/100 g vandens.

Dėl hidrolizės $NaHCO_3$ reaguoja silpnai šarmiškai. Jisai rodo šarminę reakciją metiloranžo ir lakmaus, bet ne fenolftaleino atžvilgiu. Tuo būdu raudonas fenolftaleino nusidažymas nuo $NaHCO_3$ rodo esant sodos priemaišų.

$NaHCO_3$ vartojamas kepimo milteliams, vaistams, ypač skrandžio rūgščių kiekiui sumažinti ir gaivinantiems gėrimams gaminti (maišant su citrinos ar vynuogių rūgšties tirpalu). Jo vartojimas kepimo reikalams vietoj mielių, pagrįstas CO_2 atpalaidavimu, nes CO_2 dujos padaro tešlą akytą. Labai dažnai kepimo reikalams vartoja $NaHCO_3$, kalio hidrotartarato ir krakmolo mišinį.

Natrio fluoridas — NaF gaunamas kaitinant sodą su kalcio fluoridu arba su CaF_2 ir kvarcu:

$$Na_2CO_3 + CaF_2 = 2NaF + CaCO_3;$$
$$2Na_2CO_3 + 2CaF_2 + SiO_2 = 4NaF + Ca_2SiO_4 + 2CO_2.$$

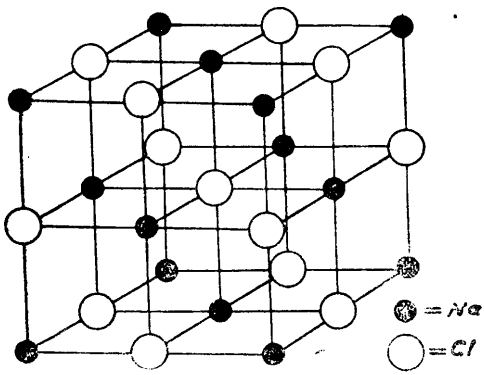
Be to, NaF gaunamas kaip pašalinis produktas perdirbant apatitus į superfosfatą. Tai yra bespalvė, tirpi druska, vartojama medžiui impregnuoti ir kriolitui gaminti. Kriolitas — $3NaF \cdot AlF_3$, vartojamas aliuminio pramonėje, randamas gamtoje ir gaminamas lydant NaF su $Al_2(SO_4)_3$:

$$12NaF + Al_2(SO_4)_3 = 2Na_3AlF_6 + 3Na_2SO_4.$$

Ištirpinus natrio sulfatą, lieka netirpus kriolitas

Natrio chloridas — NaCl, arba s ū d o m o j i d r u s k a, yra svarbiausia žaliava visiems natrio junginiams gauti. NaCl randamas gamtoje dideliais kiekiais, storų klodų pavidalu (Solikamas, Velička, Stasfurtas ir t. t.). Žemėje randamas natrio chloridas dažnai vadinamas a k m e n i n e d r u s k a. Be žemės plutoje randamo NaCl, dideli jo kiekiai yra jūrų ir sūriųjų ežerų vandenyse. Skaičiuojama, kad vandenyse yra apie 20 000 000 km^3 ištirpusios druskos. Tokio druskos kiekio pakaktų užkloti žemės rutulį 30 m storumo sluoksniu. Šiais laikais didžiausi NaCl kiekiai gaunami akmeninės druskos pavidalu, kasant iš žemės šachtiniu būdu. Kai kuriuose kraštuose NaCl gaunamas ir iš jūrų vandens. Vandeniui garinti naudojama saulės šilima. Jūrų vanduo leidžiamas į tam tyčia padarytus arba ir natūralius baseinus, kuriuose, vandeniui išgaravus, išsikristalina druska. Kai kada garavimui pagreitinti sūrus vanduo pilamas į tam tyčia sukrautas medžių šakas, kurios padidina garavimo paviršių. Dažniausiai saulės šilima naudojama tik sūriam vandeniui sukoncentruoti, o išbaigiama garinti, šildant katiluose.

Natrio chloridas kristalinasi kubais, lyg. sv. 2,164. Jo elementarinė gardelė pavaizduota *18* pav. Gardelės briaunos ilgis yra 5,628 Å. Tiek akmeninė, tiek iš sūrių vandenų gaunamoji druska turi Na_2SO_4 ir $CaCl_2$ priemaišų, kurios yra higroskopinės ir suteikia druskai kartų prieskonį. NaCl nevalomas perkristalinant, nes jo tirpumas mažai tekinta su temperatūra. 100 vandens dalių 0° temp. tirpsta 36 dalys, o 100° temp. 39 dalys NaCl. Sūdomoji druska valoma chemiškai. Sulfatai pašalinami veikiant atitinkamu kiekiu bario chlorido:



18 pav. NaCl gardelė

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSO_4.$$

Netirpus bario sulfatas nufiltruojamas ir filtratas veikiamas natrio karbonatu, kad būtų pašalintas kalcis netirpaus $CaCO_3$ pavidalu:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + CaCO_3.$$

Kalcio karbonato filtratas išgarinamas ir gaunama sūdomoji druska su nežymiomis KCl priemaišomis. Seniau tokia valyta druska buvo vartojama maistui ir konservavimo reikalams, bet dabar manoma, kad maistui geriau tinka NaCl su kalcio ir magnio druskų priemaišomis. Dėl tos priežasties išvalytas NaCl esti „pagerinamas“ atitinkamomis magnio ir kalcio druskomis.

Daug NaCl suvartojama maistui, nes aukštesniųjų gyvulių ir žmogaus organizmuose pasigamina iš jo druskos rūgštis, reikalinga virškinimui. Be to, NaCl vartojamas maisto medžiagų (mėsos, žuvies, daržovių) konservavimui (sūdymui), nes puvimo bakterijos išgaišta NaCl tirpaluose. Pramonėje NaCl vartoja organiniams dažams ir muilui išsūdyti, t. y. išskirti iš tirpalo,

nes daugelis dažų ir muilų gerai tirpsta vandenyje, bet išsiskiria iš tirpalo pridėjus NaCl. Didžiuliai NaCl kiekiai suvartojami sodai ir natrio hidroksidui gaminti. Chemiškai grynas NaCl vartojamas laboratorijose; jisai gaunamas veikiant gryną natrio karbonatą gryna druskos rūgštimi:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

Mat, druskos rūgštis ir natrio karbonatas lengvai gaunami gryni.

Natrio bromidas ir jodidas gaunami tirpinant sodą bromo arba jodo vandenilio rūgštyse:

$$2HBr + Na_2CO_3 = 2NaBr + CO_2 + H_2O.$$

Natrio bromidas ir jodidas kristalinasi iš vandens su $2H_2O$. Yra žinomi ir kitoki jų hidratai. Abi tos druskos labai gerai tirpsta vandenyje. Jos vartojamos medicinoje.

Natrio nitratas — $NaNO_3$, arba Čili salietra, randama Ramiojo vandenyno pakrantėse Pietų Amerikoje (Čili), Egipte ir kitur. $NaNO_3$ yra bespalvė druska, lyg. sv. 2,26, lyd. temp. 317°. Tirpdama vandenyje, absorbuoja šilimą, jos tirpumas smarkiai kinta su temperatūra:

0° temp. tirpsta 73, o 100° — 175,5 g $NaNO_3$ 100 g vandens. Čili salietros atsiradimas gamtoj aiškinamas įvairiai. Vieni mano, kad ji atsiradusi kaip gyvulių ir augalų liekanų puvimo padarinys, o kiti priskiria jai vulkaninę kilmę, nes kai kurie vulkanai atpalaiduoja daug amoniako, o tam tikrose sąlygose amoniakas oksidinasi iki nitrato.

Gamtoje randama Čili salietra turi daug molio, smėlio ir kitų druskų priemaišų. Priemaišos atskiriamos perkristalinant. Kadangi Čili salietra vartojama kaip azotinės trąšos, tai ypatingos reikšmės turi augalų nuodo — $KClO_4$ pašalinimas. Pasitaikančios $NaJO_3$ priemaišos yra augalams ne tik nenuodingos, bet dargi skatina greitesnį augimą.

Seniau $NaNO_3$ buvo svarbiausios azotinės trąšos, bet dabar jį išstumia kitos dirbtinės azotinės trąšos. Pramonėje vartojamas $NaNO_3$ gaminamas iš sodos ir sintetinės azoto rūgšties.

Natrio nitritas — $NaNO_2$ gaunamas lydant salietrą su Pb:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO.$$

$NaNO_2$ yra bespalvė, tirpi medžiaga, vartojama organinių dažų pramonėje diazotinimo reakcijoms.

Natrio sulfatas. Toji natrio druska randama dideliais kiekiais gamtoje Aralo ežero ir Kaspijos jūros apylinkėse (Karabugazas), taip pat Sibire, Kanadoj ir JAV. Ji žinoma kaip mineralas mirabilitas — $Na_2SO_4 . 10H_2O$ ir tenarditas — Na_2SO_4. Gamtoje randamos ir dvigubos druskos, pvz. glauberitas $Na_2SO_4 . CaSO_4$, astrachanitas $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$ ir kitos. Netolimoje praeityje dideli NaCl kiekiai buvo perdirbami į Na_2SO_4, iš kurio gamindavo sodą Leblano būdu. Dabartiniu metu Na_2SO_4 rečiau bevartojamas sodai gaminti, bet didesni jo kiekiai suvartojami stiklo gamyboj (sodos vietoj), celiuliozės gamyboj sulfatiniu metodu, veterinarijoje vietoj ricinos ($Na_2SO_4 . 10H_2O$ arba Glauberio druska) ir laboratorijoje — dujoms džiovinti. Mat bevandenė druska sugeria vandens garus ir virsta dekahidratu. Yra žinomas ir nepatvarus heptohidratas — $Na_2SO_4 . 7H_2O$.

Natrio sulfatas gaminamas šildant natrio chloridą su sieros rūgštimi:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Atsipalaiduojančios chloro vandenilio dujos sugaudomos vandeniu (paverčiamos druskos rūgštimi). Sieros rūgštis čia dažnai pakeičiama sieros dioksido, oro (deguonies) ir vandens garų mišiniu. Šis būdas pagrįstas pusiausvyra:

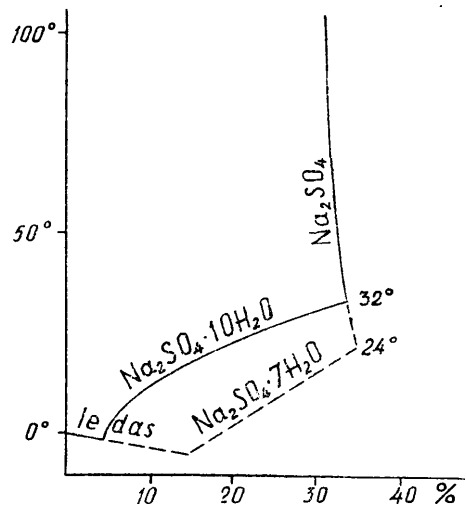
$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4,$$

kuri nusistovi aukštoje temperatūroje. Pusiausvyra susiardo ir reakcija vyksta dešinėn, nes H_2SO_4 garai sureaguoja su NaCl ir išnyksta iš sistemos.

Natrio sulfatas mažai tetirpsta šaltame, bet gerai tirpsta šiltame vandenyje. Karštame vandenyje jo tirpumas yra mažesnis negu šiltame. Tirpumo priklausomybę nuo temperatūros vaizduoja *19* pav. 32,4° temp. jo tirpumas pasiekia maksimumą. Tatai įvyksta dėl to, kad žemiau 32,4° temp. tirpsta dekahidratas, o virš 32,4° temp. jisai virsta bevandene druska. Dekahidrato tir-

pumas didėja, o bevandenės druskos — mažėja kylant temperatūrai. Dekahidratas tirpdamas, kaip ir daugelis kitų druskų, sugeria šilimą. Bevandenė druska tirpdama atpalaiduoja šilimą, nes jos molekulės jungiasi su vandeniu.

Natrio sulfatas lengvai gamina persotintus tirpalus. 45 g Na_2SO_4 35—40° temperatūroje ištirpsta 100 ml vandens. Jei indo kaklą užkimšti vata, kad nepatektų iš oro dulkės, tai auštant tirpalui, dekahidrato kristalų nepasidaro. Į ataušusį tirpalą įmetus kristalą $Na_2SO_4 . 10H_2O$, įvyksta staigus kristalinimasis, nes įdėtas, kad ir mažiausias, kristaliukas sudaro kristalinimosi centrą. Persotintas tirpalas yra nepastovioje pusiausvyroje, kurią suardo įdėtas kristaliukas.



19 pav. Natrio sulfato tirpumas

Jei konc. natrio tirpalas paliekamas aušti atvirame ore, tai kristalai darosi, nes patekusios iš oro dulkės sudaro kristalizacijos centrus. Aušinant persotintus natrio sulfato tirpalus, kartais pasidaro nepatvarių $Na_2SO_4 . 7H_2O$ kristalų, kurių tirpumas yra didesnis negu $Na_2SO_4 . 10H_2O$. Tatai yra bendras reiškinys, nes visų medžiagų nepatvarios formos geriau tirpsta negu patvarios.

Natrio hidrosulfatas. Natrio sulfatas veikiamas sieros rūgštimi virsta hidrosulfatu:

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4.$$

Hidrodruska gaunama dideliais kiekiais gaminant azoto rūgštį nelabai aukštoje temperatūroje:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Kaitinamas natrio hidrosulfatas virsta piro-, arba disulfatu, kuris dar aukštesnėje temperatūroje atskelia SO_3 ir virsta normaliu sulfatu:

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O;$$
$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

Natrio hidro- ir pirosulfatas vartojamas analizinėj chemijoj, suardant kai kuriuos rūgštyse netirpius oksidus (Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2). Jo ardomasis veikimas priklauso nuo atskylančio SO_3 aktingumo. Sieros trioksidas paverčia netirpius oksidus tirpiais sulfatais. Dėl tos pačios priežasties natrio hidro- ir pirosulfatai vartojami platinos indams valyti.

Natrio sulfitai. Leidžiant SO_2 į šaltą NaOH tirpalą, išsiskiria smulkūs, balti natrio h i d r o s u l f i t o milteliai:

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3.$$

$NaHSO_3$ tirpalai vartojami chlorui pašalinti iš chloru balintų audinių ir dezinfekcijos reikalams, pvz. alaus statinėms dezinfekuoti. Perkristalinant iš vandens $NaHSO_3$, pasidaro p i r o s u l f i t a s, dažnai vadinamas m e t a b i s u l f i t u:

$$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O.$$

Pramonėje $Na_2S_2O_5$ gaunamas leidžiant SO_2 į sausą $Na_2CO_3 . H_2O$. Pirosulfitas vartojamas fotografijoje.

Dedant NaOH ekvivalentinį tirpalo kiekį į $NaHSO_3$ tirpalą, arba leidžiant SO_2 į sausą kristalinę sodą, pasidaro n a t r i o s u l f i t a s:

$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O;$$

$$SO_2 + Na_2CO_3 . 10H_2O = Na_2SO_3 + CO_2 + 10H_2O.$$

Sulfitas kristalinasi iš tirpalo $Na_2SO_3 . 7H_2O$ pavidalu. Jisai vartojamas chloro pertekliui sujungti (antichloras) ir kaip antiseptikas.

Natrio tiosulfatas — $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ yra dažnai vartojama druska, neteisingai vadinama „hiposulfitu“. Ji gaminama iš kalcio sulfido, kurio dideli kiekiai pasidaro gaminant sodą Leblano būdu. Kalcio sulfidas laikomas ore savaime virsta tiosulfatu, ku-

ris su natrio sulfatu duoda natrio tiosulfatą, o pastarasis ekstrahuojamas karštu vandeniu:

$$CaS_2O_3 + Na_2SO_4 = Na_2S_2O_3 + CaSO_4.$$

Kaip pašalinio produkto, daug jo pasidaro gaminant įvairius sieringus dažus. Be to, jisai pasidaro tirpstant sierai Na_2SO_3 tirpale:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Iš vandens kristalinasi pentahidratas. Tai yra lengvai tirpūs kristalai. Šildoma druska susilydo savo kristalizaciniame vandenyje, po to netenka vandens ir pagaliau skyla išskirdama sierą. Veikiant rūgštimis, atsipalaiduoja SO_2 ir iš lėto išsiskiria siera:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = SO_2 + S + 2NaCl + H_2O.$$

Natrio tiosulfatas energingai absorbuoja chlorą bei bromą ir kiekybiškai jungiasi ir nuspalvina jodo tirpalus virsdamas tetrationatu:

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Toji reakcija naudojama tūrio analizėje (jodometrijoj).

$Na_2S_2O_3$ tirpaluose tirpsta netirpūs AgBr ir AgCl junginiai:

$$AgCl + Na_2S_2O_3 = Na[AgS_2O_3] + NaCl.$$

Dėl tos priežasties $Na_2S_2O_3$ vartojamas fotografijoje (fiksažas) ir sidabrui išskirti iš kai kurių mineralų.

Natrio hiposulfitas — $Na_2S_2O_4$ pasidaro tirpstant cinkui natrio hidrosulfite:

$$4NaHSO_3 + Zn = Na_2S_2O_4 + Na_2SO_3 + ZnSO_3 + 2H_2O.$$

Natrio ir cinko sulfitai išsikristalina dvigubos druskos pavidalu, o tirpale lieka hiposulfitas. Tie tirpalai vartojami indigo dažams redukuoti ir deguonies kiekiui nustatyti, nes deguonis lengvai oksidina hiposulfitą:

$$2Na_2S_2O_4 + O_2 = 2Na_2S_2O_5.$$

Natrio sulfidas — Na_2S gaminamas redukuojant anglimi natrio sulfatą. Iš vandens tirpalų Na_2S kristalinasi su $9H_2O$. 18° temp.

vandenyje tirpsta 18% Na_2S. Ištirpusį natrio sulfidą lengvai oksidina oro deguonis:

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH.$$

Vartojamas organiniams nitrojunginiams redukuoti, plaukams nuo odų šalinti ir kaip reagentas laboratorijose.

Natrio sulfido tirpalai tirpina sierą, pasidarant p o l i s u l f i d u i — Na_2S_n. Iš kristalinių polisulfidų yra žinomi šie junginiai: $Na_2S_2 . 5H_2O$, $Na_2S_3 . 3H_2O$, $Na_2S_4 . 6H_2O$, $Na_2S_4 . 8H_2O$ ir $Na_2S_5 . 8H_2O$.

Natrio chloratas — $NaClO_3$ ir **perchloratas** — $NaClO_4$ yra labai panašūs į atitinkamas kalio druskas, tik natrio druskų tirpumas yra didesnis.

Natrio hipochloridas — NaOCl pasidaro leidžiant chlorą į šaltą NaOH tirpalą:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Elektrolizinant prask. NaCl tirpalą arba veikiant chloro kalkes sodos tirpalu, taip pat gaunamas NaOCl:

$$CaCl . OCl + Na_2CO_3 = NaOCl + NaCl + CaCO_3.$$

NaOCl tirpalai yra nepatvarūs, todėl jie plačiai vartojami dezinfekcijos reikalams. Aušinant konc. tirpalus, išsiskiria $NaOCl . 5H_2O$, kuris yra patvaresnis negu tirpale.

Natrio chromatas ir dichromatas. Na_2CrO_4 kristalinasi iš vandens, priklausomai nuo temperatūros, su įvairiu vandens molekulių kiekiu: žemiau 19° su $10H_2O$, 19—25° su $6H_2O$, 26—63° su $4H_2O$ ir virš 63° be vandens. Tai yra geltoni kristalai.

Natrio d i c h r o m a t a s žinomas daugiausia kaip dihidratas — $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$. Jo tirpumas smarkiai kinta su temperatūra: 100 g vandens 0° temp. tirpsta 163 g, o 100° temp. — 433 g druskos. Natrio chromatas gaunamas lydant sumaltą chromitą su soda oro deguonies įtakoje:

$$2FeO . Cr_2O_3 + 4Na_2CO_3 + \frac{7}{2} O_2 = 4Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4CO_2.$$

Lydoma virš 1000° temp. ir, kad visus lydomos masės sluoksnius lengviau prieitų oras, pridedama degtų kalkių. Kalkės neleidžia susmegti lydomai ma-

sei ir ji lieka koringa. Iš ataušusios masės chromatas ekstrahuojamas vandeniu. Veikiant sieros rūgštimi, chromatas paverčiamas dichromatu.

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Chromato — CrO_4^{--} ionai yra geltoni, o dichromato — $Cr_2O_7^{--}$ — oranžiniai, todėl atitinkamos natrio druskos turi tų ionų spalvas. Kaip ir atitinkami kalio junginiai, natrio chromatai vartojami pramonėje ir laboratorijose įvairiems oksidinimo reikalams.

Natrio tetraboratas — $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, dažnai vadinamas b o r a k s u, yra dideli monoklininiai, permatomi kristalai, lyg. sv. 1,72. Ore laikomi kristalai iš paviršiaus nustoja vandens. Jis gamina šarminius tirpalus, kurie absorbuoja oro CO_2. Vienas molis borakso absorbuoja vieną molį CO_2. Tirpalą šildant, visas CO_2 išlekia. Borakso tirpumas vandenyje yra toksai: 0° — 1,23%, 30° — 3,75%, 60° — 16,7%, 80° — 23,9%, 100° temp. — 34,3% $Na_2B_4O_7$.

Boraksas, randamas Tibete, vadinamas t i n k a l u, seniau turėjo didelės reikšmės. Dabartiniu metu natūralus boraksas savo reikšmės nustojęs, nes dideli jo kiekiai pagaminami lydant boro rūgštį su soda. Kristalindamasis iš vandens virš 60° temp. boraksas turi penkiahidrato sudėtį — $Na_2B_4O_7 . 5H_2O$. Penkiahidratas yra kietesnis kaip boraksas, turi didesnį lyg. sv. (1,81) ir ore nenustoja vandens.

Šildomas boraksas, priklausomai šildymo būdo, virsta pentahidratu, dihidratu ir pagaliau bevandeniu (350—400° temp.). Bevandenio borakso lyg. sv. 2,37, jis lydosi 878° temp. į stiklui panašią masę. Sulydytas boraksas tirpina metalų oksidus, sudarydamas atskiriems metalams būdingus spalvotus stiklus, todėl jisai ir vartojamas kokybinėje analizėje, vadinamoje borakso perlų reakcijoje atskiriems metalams surasti. Daug borakso suvartojama žemoje temperatūroje lydomoms glazūroms ir emalėms gaminti. Kai kurioms stiklo rūšims gaminti taip pat vartojamas boraksas. Dėl jo sugebėjimo tirpinti metalų oksidus jisai vartojamas šveicuojant ir lituojant metalus. Nemaži borakso kiekiai suvartojami borato peroksihidrato (skalbimo miltelių) gamybai. Laboratorijose, be jau minėtos perlų reakcijos, boraksas vartojamas kaip štandartinė medžiaga acidimetrijoje ir buferiniams tirpalams gaminti, nustatant pH.

Natrio borato peroksihidratai. Tirpinant vandenyje boro rūgštį ir Na_2O_2, pasidaro $Na_2B_4O_7 . H_2O_2$ druska:

$$Na_2O_2 + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 . H_2O_2 + 5H_2O.$$

Perkristalinant druską iš vandens, gaunama technikoje svarbus natrio borato peroksihidratas:

$$Na_2B_4O_7 . H_2O_2 + 4H_2O = NaBO_2 . H_2O_2 + H_3BO_3 + NaH_2BO_3.$$

Toji pati druska pasidaro dedant H_2O_2 į boratų tirpalus. Pakartotinai kristalinama druska virsta $NaBO_2 . H_2O_2 . 3H_2O$. Tatai yra balti kristalai, tirpstantieji 40-je dalių vandens. Ji vartojama skalbimo milteliams gaminti. Skalbimo milteliuose be sodos ir muilo esti iki 10% tos druskos.

Natrio fosfatai. Dažniausiai vartojamas yra antrinis natrio fosfatas — $Na_2HPO_4 . 12H_2O$. Smulkiai sutrinta druska, laikoma ore, per kelioliką dienų virsta dihidratu — $Na_2HPO_4 . 2H_2O$. Dodekahidratas lydosi jau 40° temp., šildomas iki 100° temp. netenka viso kristalizacinio vandens, o dar aukščiau kaitinamas, virsta pirofosfatu — $Na_4P_2O_7$, kuris lydosi 980° temp. Natrio fosfatai vartojami kaip reagentai.

Natrio amonio fosfatas — $NaNH_4 HPO_4$ pasidaro pagal reakciją:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NH_4NaHPO_4 + NaCl.$$

Jo tetrahidratas — $NH_4NaHPO_4 . 4H_2O$, vadinamoji „fosforo druska", vartojama kokybinėje analizėje fosfato perlų reakcijai.

Natrio silikatas — Na_2SiO_3 gaunamas lydant SiO_2 (kvarcą, smėlį) su soda. Jisai gamina įvairius hidratus (nuo 1 iki $9H_2O$) ir reaguoja stipriai šarmiškai.

Vadinamasis tirpstantis stiklas gaunamas lydant 180 dalių smėlio su 100 dalių bevandenės sodos ir 3 dalimis anglies. Sulydytą masę tirpinant po spaudimu (autoklave), pasidaro tirštas skystis (skystas stiklas). Jei sulydyta masė susmulkinama, suvilgoma 25—38% vandens ir išdžiovinama iš pradžių 70°, o po to 100° temp. (4 val.), tai sumalus gaunami patvarūs milteliai, tirpūs šaltame vandenyje. Tirpale esti, tur būt, įvairūs

natrio silikatai. Tirpalas absorbuoja CO_2 ir išskiria koloidinę silicio rūgštį. Skystas stiklas vartojamas dažymo reikalams, popieriui, asbestui klijuoti, dedamas į muilą ir iš jo gaminamas silikagelis.

Natrio silicio heksafluoridas — Na_2SiF_6 yra superfosfato gamybos padarinys. Gaminant superfosfatą, veikia natūralų apatitą $Ca_3(PO_4)_2 . Ca(FCl)_2$ sieros rūgštimi. Čia pasidaro šalia superfosfato ir HF dujos, kurias gaudant drėgnu smėliu, pasidaro H_2SiF_6:

$$6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O.$$

Pasidariusį silicio fluoro vandenilį veikiant NaCl, gaunamas Na_2SiF_6:

$$H_2SiF_6 + 2NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl.$$

Tatai yra smulkūs, heksagonaliniai kristalai, vartojami drumsto stiklo ir baltų emalių gamyboje vietoj SnO_2.

Natrio acetatas — $NaOOC . CH_3$ gaunamas neutralinant acto rūgštį Na_2CO_3. Druska kristalinasi iš vandens su $3H_2O$ monokliniais kristalais. 75° temp. druska susilydo savo kristalizaciniame vandenyje, o 120° temp. vanduo atskyla. Bevandenė druska lydosi 300° temp., o 325° temp. suskyla į sodą ir acetoną:

$$2NaOOC . CH_3 = Na_2CO_3 + H_3C—CO—CH_3.$$

Natrio acetatas tirpsta vandenyje ir alkoholyje. Jis vartojamas medicinoje ir laboratorijose kaip reagentas, ypač stiprių rūgščių veikimui sumažinti. Mat esant tirpale natrio acetato, dedama stipri rūgštis atpalaiduoja ekvivalentinį silpnos acto rūgšties kiekį ir tirpalo pH kinta pamažu (buferinis tirpalas):

$$HCl + NaOOC . CH_3 = HOOC . CH_3 + NaCl.$$

Natrio oksalatas — $Na_2C_2O_4$ gaunamas leidžiant CO_2 į įkaitintą (350° temp.) natrį arba kaitinant natrio formiatą iki 360° temp.:

$$2Na + 2CO_2 = Na_2C_2O_4;$$
$$2NaCOOH = Na_2C_2O_4 + H_2.$$

Tai yra tirpūs milteliai, vartojami laboratorijose kaip reagentas.

Išdžiuvęs 105° temperatūroje jis turi sudėtį, atitinkančią formulę. Todėl yra vartojamas kaip standartinė medžiaga permanganatometrijoje.

Iš analizės. Natrio kokybinis identifikavimas atliekamas dažniausiai iš jo liepsnos nudažymo geltonai. Tik nepatogu tai, kad ir nežymūs natrio junginių pėdsakai jau gana intensyviai nudažo liepsną. Iš natrio kokybinių reakcijų dažnai naudojamasi netirpaus, balto hidrokso stibiato — $Na[Sb(OH)_6]$ arba geltono dvigubo uranilo acetato — $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$ pasidarymo reakcijomis.

Kiekybiškai nustatant natrį, atskiriami visi metalai (be kalio) ir natris drauge su kaliu pasveriami chloridų arba sulfatų pavidalu. Pasvertoje medžiagoje atskiriamas ir nustatomas kalis perchlorato ar platinato pavidalu, o natrio kiekis apskaičiuojamas iš skirtumo.

5. KALIS

Kalis randamas gamtoje tik junginiuose. Tatai yra gana paplitęs elementas. Skaičiuojama, kad kalis sudaro apie 2,27% žemės plutos.

Senovėje nemokėta skirti kalio junginių nuo atitinkamų natrio junginių (palygink Na). Štalis (1660—1734 m.) spėjo, kad sūdomosios druskos ir medžio pelenų K_2CO_3 pagrindiniai šarminiai elementai yra skirtingi. Tačiau tik po Štalio mirties buvo įrodyta, kad kalio junginių yra ne tik augmenijoj, bet ir mineraluose. Palaidas kalis gautas XIX šimtm. pradžioje elektrolizinant KOH.

Kalis gamtoje. Vulkaninėse padermėse dažnai sutinkamas kalio mineralas ortoklazas (lauko špatas) $KAlSi_3O_8$, kuris sudaro svarbią granito sudedamąją dalį. Ore būdamas ortoklazas iš lėto irsta ir virsta kaolinu — $H_4Al_2Si_2O_9$:

$$2KAlSi_3O_8 + 2H_2O + CO_2 = H_4Al_2Si_2O_9 + K_2CO_3 + 4SiO_2.$$

Tuo būdu susidaro kaolino arba, aplamai imant, molio klodų ir atskyvia augalams reikalingos, tirpios kalio druskos (K_2CO_3). Kalio druskas suima augmenija ir į jūrų vandenis jų mažai tepatenka. Tačiau džiūstant jūroms kalio junginiai išsikristalina drauge su natrio, kalcio ir magnio druskomis mažiau tirpių dvigubų druskų pavidalu. Tokiu būdu gamtoje atsirado karnalitas $KMgCl_3 . 6H_2O$, kainitas — $KCl . MgSO_4 . 3H_2O$, šeni-

tas — $Mg(SO_4K)_2 . 6H_2O$ ir net kalio chloridas (silvinas) — KCl. Tie kalio mineralai drauge su akmenine druska (NaCl), gipsu ($CaSO_4 . 2H_2O$), anhidritu ($CaSO_4$) ir kitomis medžiagomis sudaro Solikamsko (Urale), Stasfurto (Prūsijoj) ir kitus žinomus klodus.

Didžiąją sausumos augalų pelenų dalį sudaro K_2CO_3, vadinamasis potašas. Kai kuriuose augaluose randamos organinių rūgščių kalio druskos, pvz. vynuogėse — kalio hidrotartaratas — $KHC_4H_4O_6$, rūgštynėse — kalio hidrooksalatas — KHC_2O_4. Iš augmenijos kalis patenka į gyvūniją. Žymią avių prakaito dalį sudaro kalio druskos.

Gavimas. Seniau kalį gaudavo kaitinant kalio karbonatą su medžio anglimis:

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO.$$

Nuo to būdo visiškai atsisakyta, nes čia gali pasidaryti smarkiai sprogstąs kalio karbonilas — $(KCO)_6$. Dabar kalis gaunamas elektrolize, — kaip ir natris.

Savumai. Kalis yra baltas, minkštas, blizgantis metalas, lyg. sv. 0,86, lyd. temp. 62,5°, vir. temp. 757°. Atvirame ore kalio paviršius greitai oksidinasi ir apsitraukia oksidų plėvele, kaip kad ir natrio. Apskritai, kalio savumai yra labai panašūs į natrio savumus, tik kalis yra aktingesnis už natrį. Todėl įmestas į vandenį kalis uždega atsipalaiduojantį vandenilį. Eutektinis 23% Na ir 77% kalio lydinys stingsta tik minus 12,5° temp. Kalis nudažo liepsną violetiniai. Kalio spektro matomoje dalyje yra būdingos 7699, 7665, 4047 ir 4044 Å bangų ilgio linijos.

Vartojimas. Kalis vartojamas daugiausia įvairioms organinėms sintezėms, o kalio druskos — kaip trąšos ir kaip reagentai.

Junginiai. Kalis junginiuose esti vienvalenčio, teigiamo, bespalvio iono pavidalu. Visi kalio junginiai, ypač lakieji, nudažo bespalvę liepsną violetiniai. Tačiau tą spalvą lengvai maskuoja geltonas natrio nudažymas. Beveik visi kalio junginiai yra tirpūs, bet jų tirpumas yra paprastai mažesnis už atitinkamų natrio junginių tirpumą. Išimtis sudaro K_2CO_3 ir KOH, kurie geriau

tirpsta negu Na_2CO_3 ir NaOH. Iš mažai tirpių kalio junginių paminėtini $KClO_4$, K_2PtCl_6 ir $K_3Co(NO_2)_6$.

Didžiausi kalio junginių kiekiai suvartojami trąšoms žemės ūkyje.

Kalio hidridas ir amidas yra labai panašūs į atitinkamus natrio junginius. Jų gavimo būdai yra tie patys kaip natrio junginių.

Kalio oksidas — K_2O yra sunkiai gaunamas ir labai retai vartojamas junginys. Jisai pasidaro kaitinant metalinį kalį su KNO_3 arba su KNO_2:

$$5K + KNO_3 = 3K_2O + \frac{1}{2}N_2;$$

$$3K + KNO_2 = 2K_2O + \frac{1}{2}N_2.$$

K_2O gelsva spalva kambario temperatūroje virsta geltona 250° temperatūroje, virš 350° jis nesilydydamas suyra. Su vandeniu reaguoja labai energingai:

$$K_2O + H_2O = 2KOH + 75\ kkal.$$

Kalio peroksidas — K_2O_4 gaunamas šildant metalinį kalį 200° temperatūroje sauso deguonies pertekliuje. Tatai yra geltona, higroskopinė medžiaga, geras oksidintojas, lyd. temp. apie 400°. Drėgname ore iš lėto, o vandenyje greitai suskyla:

$$K_2O_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2.$$

K_2O_4 vartojamas deguoniui iš CO_2 regeneruoti (žr. Na_2O_2).

Kalio hidroksidas — KOH pasidaro suleidžiant kalio karbonato ir kalkių tirpalus:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2KOH + CaCO_3.$$

Kadangi toji reakcija yra apverčiama, tai tuo būdu galima gauti tik prask. KOH tirpalus. Seniau KOH taip ir buvo gaminamas, bet šiuo metu KOH, kaip ir NaOH, gaunamas beveik tiktai elektrolizinant KCl.

Kalio hidroksidas yra labai tirpus. Jisai gamina hidratus su 1,2 ir $4H_2O$. Tetrahidratas išsiskiria iš tirpalo žemiau —33° temp. Ataušinus iki 0° temp. 58% KOH tirpalą, išsiskiria $KOH \cdot 2H_2O$; romboedrai patvarūs nuo — 33° iki + 33° temp. Jis lydosi savo kristalizaciniame vandenyje ir kai tirpale yra 57% KOH, virsta monohidratu. Bevandenis KOH išsiskiria iš 90% tirpalų arba garinant tirpalus vakuume 260° temperatūroje. Garinant tirpalus

atmosferos spaudime, nepasidaro KOH kristalų, bet gaunasi skystas KOH. Taip atsitinka su visomis labai tirpiomis medžiagomis, nes jos tiek sumažina tirpalo garų spaudimą, kad jis nebepasiekia atmosferos spaudimo, neužverda ir nebeatiduoda vandens. Cheminiai KOH savumai yra panašūs į NaOH savumus.

KOH vartojamas skystam (žaliajam) muilui virti ir analizinėje chemijoje CO_2 sugerti

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

CO_2 kiekiui nustatyti geriau tinka KOH negu NaOH, nes KOH ir K_2CO_3 geriau tirpsta negu NaOH ir Na_2CO_3.

Kalio karbonatas — K_2CO_3 dažnai vadinamas potašu. Tatai yra higroskopinė, balta masė, lyg. sv. 2,3, lyd. temp. 894°. 0° temperatūroje tirpsta 105, 25° — 113,5, 100° — 156 g K_2CO_3 100-te g vandens. Tirpdama vandenyje druska atpalaiduoja šilimos. Kambario temperatūroje gaminasi pastovus hidratas — $K_2CO_3 . 2H_2O$. Kalio karbonatas pasidaro leidžiant CO_2 į šiltą KOH tirpalą:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Turtinguose miškais kraštuose K_2CO_3 ekstrahuojamas iš medžio pelenų. Pelenų vartojimas valymo reikalams pagrįstas kalio karbonato veikimu. Jau senieji graikai mokėjo išskirti iš pelenų K_2CO_3, bet jisai buvo laikomas ta pačia medžiaga, kaip gamtoje randama soda. Išskiriant iš pelenų K_2CO_3, imama tik tiek vandens, kad jo užtektų ištirpinti higroskopinį K_2CO_3. Kitos kalio druskos čia neištirpsta, nes jų tirpumą smarkiai sumažina kalio ionai (iš K_2CO_3).

Alchemikai K_2CO_3 gaudavo kaitindami $KHC_4H_4O_4$ (vyno akmenį). Leblanas buvo išdirbęs būdą K_2CO_3 gaminti panašiai kaip Na_2CO_3, bet nuo šio būdo dabar jau atsisakyta. Pramonėje K_2CO_3 dabar gaminamas dviem būdais: iš kalio chlorido ir iš kalio formiato.

K a l i o c h l o r i d o b ū d a s paremtas dvigubo magnio karbonato ir kalio hidrokarbonato mažu tirpumu. Į kalio chlorido tirpalą su suspenduotu $MgCO_3 . 3H_2O$ leidžia CO_2:

$$2KCl + 3MgCO_3 . 3H_2O + CO_2 =$$
$$= 2MgCO_3 . KHCO_3 . 4H_2O + MgCl_2.$$

Išsiskyrusi mažai tirpi druska 60° temperatūros vandenyje skaldoma leidžiant CO_2 srovę, kad magnio karbonatas neskiltų:

$$2MgCO_3 . KHCO_3 . 4H_2O = K_2CO_3 + 2MgCO_3 . 3H_2O + + CO_2 + 3H_2O.$$

Likęs netirpus magnio karbonatas vėl dedamas į KCl tirpalą.

Formiato metode sumaišomi ekvivalentingi K_2SO_4 tirpalo ir kalkių pieno kiekiai ir leidžiamas anglies monoksidas 30 at spaudime:

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = CaSO_4 + 2HCOOK.$$

Gipsas nufiltruojamas, kalio formiato tirpalas išgarinamas, o sausas formiatas kaitinamas:

$$2HCOOK = K_2CO_3 + CO + H_2.$$

Kalio karbonatas vartojamas muilo pramonėje, stiklo gamyboje, dažymo, baltinimo ir vilnų valymo reikalams. Iš K_2CO_3 gaminamas kalio cianidas. Be to, K_2CO_3 vartojamas kaip vandens ir CO_2 sugėrėjas.

Kalio hidrokarbonatas — $KHCO_3$ gaunamas leidžiant CO_2 į šaltą K_2CO_3 tirpalą:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3.$$

$KHCO_3$ tirpumas yra šiek tiek mažesnis už K_2CO_3, bet žymiai didesnis už $NaHCO_3$ tirpumą, 100 g vandens 26° temperatūroje ištirpina 36,1 g $KHCO_3$. Jis vartojamas kaip štandartinė medžiaga tūrio analizės neutralinimo metoduose, nes laikomas kambario temperatūroje atvirame ore įgyja sudėtį, griežtai atitinkančią $KHCO_3$ formulę.

Kalio fluoridas — KF gaunamas tirpinant KOH arba K_2CO_3 fluoro vandenilio rūgštyje. Po to tirpalas išgarinamas ir sausos liekanos iškaitinamos. Tatai yra vandenyje tirpi, labai panaši į NaF druska.

KF gamina įvairius dvigubus junginius su HF. Dažniau vartojamas KF . HF junginys, bet yra žinomi junginiai ir su didesniu HF molekulių kiekiu.

Kalio chloridas — KCl. Gamtoje randamas KCl visuomet turi ir NaCl priemaišų. Nuo NaCl kalio chloridas atskiriamas perkristalinant jį iš vandens, nes KCl tirpumas smarkiai kinta su temperatūra. 100-te g vandens 0° temp. tirpsta 28 g, o 100° temp. 56 g KCl. Gamtoje randamas KCl ir NaCl mišinys, — silvinitas, — veikiamas karštu (100°) vandeniu tirpsta taip: 100-te dalių vandens ištirpsta 36 dalys KCl ir 25,7 d. NaCl. Auštant tirpalui, kristalinasi beveik grynas KCl. Gaunant KCl iš karnalito — $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$, pastarasis veikiamas nepakankamu šalto vandens kiekiu. $MgCl_2$ ištirpsta, o KCl, kaip mažiau tirpus, lieka.

KCl yra labai panašus į NaCl, tik jo sūrumas (skonis) yra visiškai kitoks. KCl vartojamas kalio trąšoms ir įvairiems kitiems kalio junginiams gaminti.

Kalio bromidas — KBr gaunamas veikiant bromu KOH tirpalą ir pasidariusį bromatą redukuojant sieros vandeniliu arba kaitinant su anglimi:

$$6Br + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O;$$
$$KBrO_3 + 3H_2S = KBr + 3S + 3H_2O;$$
$$2KBrO_3 + 3C = 2KBr + 3CO_2.$$

KBr yra tirpūs, bespalviai kubai, vartojami medicinoje kaip bromo preparatas (raminantis) ir fotografijoje AgBr plokštelėms gaminti.

Kalio jodidas — KJ gaunamas veikiant palaidą jodą kalio šarmų tirpalu:

$$6J + 6KOH = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Gautą tirpalą garinant sausai su trupučiu anglies ir FeJ_2, jodatas paverčiamas jodidu. KJ yra bespalvė, tirpi druska, dažnai vartojama laboratorijose, ruošiant jodo tirpalus. Mat, palaidas jodas tirpsta KJ tirpale, pasidarant $K[J_3]$. Kalio jodido tirpaluose tirpsta ir kiti netirpūs jodidai, pvz. HgJ_2 duoda tirpų K_2HgJ_4. Medicinoje taip pat dažnai vartoja kalio jodidą.

Kalio nitratas — KNO_3, arba kalio salietra, yra dimorfė druska. Dažniausiai ji esti rombinių prizmių pavidalo, bet iš rūgščių tirpalų kristalinasi romboedrais. Rombinės salietros lyg. sv. 2,09, lyd. temp. 339°, skonis kartus. Kaitinama druska atskelia deguonį

ir virsta kalio nitritu. Tirpdama vandenyje absorbuoja šilimą. Jos tirpumas smarkiai kinta su temperatūra:

0°	20°	100°	temp.
12,27	31,59	246 g	KNO_3 tirpsta 100 g vandens.

KNO_3 gaminasi pūvant organinėms medžiagoms, esant kalio karbonato arba hidroksido. Tuo būdu jis ir buvo ilgus laikus gaminamas. Dabar kalio nitratas gaminamas ardant K_2CO_3 azoto rūgštimi, neutralinant kalio šarmą HNO_3 arba kristalinant natrio salietros ir KCl mišinį:

$$K_2CO_3 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O + CO_2;$$
$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O;$$
$$KCl + NaNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NaCl.$$

Pastarąją reakciją atliekant, maišomi karšti KCl ir $NaNO_3$ tirpalai. NaCl išsikristalina aukštesnėje temperatūroje, o KNO_3 kristalinasi tirpalui ataušus.

Kalio nitratas vartojamas d ū m i n i a m p a r a k u i gaminti, nes jis yra nehigroskopinis. Be to, iš jo gaminamas KNO_2.

Dūminis parakas išmoktas gaminti Europoje XIII—XIV šimtmetyje. Tai yra susmulkinto KNO_3, anglių ir sieros mišinys. Parako degimas, arba sprogimas, vyksta apytikriai pagal lygtį:

$$2KNO_3 + 3C + S = 3CO_2 + N_2 + K_2S.$$

Parako sprogimas yra jo greitas degimas, kurio metu pasidaro dideli CO_2 ir N_2 dujų kiekiai, o K_2S sudaro dūmus. Dabartiniu metu dūminį paraką beveik visur pakeitė b e d ū m i s, t. y. įvairūs organiniai nitro junginiai, gaunami veikiant organinius junginius azoto ir sieros rūgšties mišiniu. H_2SO_4 atima vandenį, o likusi iš azoto rūgšties nitro grupė — NO_2 prisijungia prie organinio junginio (atskilus vandeniliui).

Kalio nitritas — KNO_2 gaunamas taip pat kaip natrio nitritas. Tatai yra balti, higroskopiški kristalai, vartojami tiems pat reikalams kaip $NaNO_2$.

Kalio sulfatas — K_2SO_4 kristalinasi be vandens į rombinės sistemos kristalus, kurie 578° temp. virsta kita modifikacija (hek-

sagonalinės sistemos). Druskos lyg. sv. 2,67, lyd. temp. 1074°, tirpumas vandenyje:

0°	20°	40°	100°	170°	temp.
7,35	11,11	14,76	24,1	32,9	g K_2SO_4/100-te g vandens.

Kalio sulfatas vartojamas stiklui ir alūnui gaminti ir kaip kalio trąšos. K_2SO_4 gaunamas veikiant sieros rūgštimi kalio chloridą arba KCl ir $MgSO_4$ mainų reakcijoje:

$$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl;$$
$$MgSO_4 + 2KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + MgCl_2.$$

Pastarojoje reakcijoje gali pasidaryti netirpi, dviguba kalio magnio sulfato druska:

$$K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O = K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O.$$

Toji druska nufiltruojama ir veikiama KCl:

$$K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2 . 6H_2O.$$

Kalio hidrosulfatas — $KHSO_4$ seniau buvo gaunamas kaip pašalinis produktas gaminant azoto rūgštį:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Dabartiniu metu toji druska gaunama tirpinant prask. sieros rūgštyje kalio sulfatą:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4.$$

Bevandenė druska lydosi 200° temperatūroje, o aukštesnėje temperatūroje virsta piro- ir pagaliau normaliu sulfatu:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O; \qquad K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Ji vartojama platinos indams valyti, nes kaitinama atpalaiduoja SO_3, kuris aliuminio, geležies ir titano oksidus paverčia tirpiais sulfatais. Tais pat sumetimais ji vartojama ir analizinėj chemijoj.

Kalio persulfatas — $K_2S_2O_8$ gaunamas elektrolizinant $KHSO_4$ žemoje temperatūroje. Katodu imamas švinas, o anodu — platina:

$$2KHSO_4 = H_2 + K_2S_2O_8.$$

Tatai yra bespalvė, tirpi druska, dažnai vartojama laboratorijose oksidinimo reikalams.

Kalio sulfidas — K_2S gaminamas leidžiant sieros vandenilį į kalio šarmo tirpalą. Kristalinasi su $5H_2O$. Vartojamas medicinoje sieros tynėms gaminti ir kai kurioms odos ligoms gydyti.

Kalio bromatas — $KBrO_3$ gaunamas lašinant bromą į karštą KOH tirpalą. Tirpalui aušant išsikristalina $KBrO_3$. Tai yra balta, tirpi druska, vartojama tūrio analizėje oksidinimo reikalams.

Kalio chloratas — $KClO_3$ dažnai vadinamas Bertoleto druska, susidaro leidžiant chlorą į karštą KOH tirpalą:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Taip gautas kalio chloratas yra brangus, nes tik šeštoji šarmų dalis paverčiama chloratu. Dėl to seniau gamindavo kalio chloratą leidžiant chlorą į kalkių tirpalą:

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O.$$

Kalcio chlorato tirpalą veikiant KCl, išsikristalina $KClO_3$:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2.$$

Dabar $KClO_3$ gaunamas elektrolizinant šiltą KCl tirpalą. Nesant diafragmos, prie anodo atsipalaiduojantis chloras reaguoja su katodo aplinkoje pasidarančiais šarmais. Vykstančias reakcijas galima išreikšti lygtimi:

$$KCl + 3H_2O = KClO_3 + 3H_2.$$

Kalio chloratas mažai tetirpsta šaltame, bet gana gerai karštame vandenyje (0° — 3,2%, 104° — 38%), lydosi 370° temp., o aukštesnėje temperatūroje yra:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl;$$
$$KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

Pridėjus MnO_2, CuO arba Fe_2O_3 irsta žemesnėje temperatūroje, negu lyd. temp., pagal lygtį:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Kalio chlorato tirpalai yra stiprūs oksidintojai. Su konc. druskos ir sieros rūgštimis reaguoja taip:

$$8KClO_3 + 24HCl = 8KCl + 9Cl_2 + 6ClO_2 + 12H_2O;$$
$$6KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 2HClO_4 + 4ClO_2 + 2H_2O.$$

Dėl oksidinimo, $KClO_3$ sudaro sprogstančius mišinius su degiomis medžiagomis, kaip siera, anglis, cukrus ir t. t. Kalio chlorato mišinys su siera ir anglimi veikia taip pat kaip dūminis parakas. $KClO_3$ mišinys su cukrumi, apipiltas konc. sieros rūgštimi, užsidega.

Kalio chloratas vartojamas sprogstančių medžiagų, rakietų ir degtukų gamyboje, o laboratorijose vartojamas oksidinimui.

Kalio perchloratas — $KClO_4$ gaunamas atsargiai kaitinant kalio chloratą:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl + 63 \text{ kkal.}$$

Tatai yra viena iš mažiausiai tirpių kalio druskų. 0° temp. ištirpsta tik 0,7% druskos. Kalio perchloratas visiškai netirpsta 95% alkoholyje parūkštintu $HClO_4$. Tatai panaudojama atskiriant kalį nuo natrio, kurio perchloratas tirpsta alkoholyje. $KClO_4$ lydosi 600° temp., bet pridėjus MnO_2, jis atskelia deguonį žymiai žemesnėje temperatūroje. Kalio perchloratas yra silpnesnis oksidintojas negu $KClO_3$, todėl jo mišiniai su degiomis medžiagomis silpniau sprogsta negu mišiniai su $KClO_3$. Su sieros rūgštimi jis duoda patvarią $HClO_4 . 2H_2O$ rūgštį.

Kalio perchloratas vartojamas tiems pat reikalams kaip ir kalio chloratas.

Kalio chromatas ir dichromatas. Kalio chromatas — K_2CrO_4 kristalinasi be vandens. Jo geltoni kristalai 670° temp. virsta raudona modifikacija, kuri lydosi 980° temp. Jo tirpumas mažai tepriklauso nuo temperatūros.

Kalio dichromatas. $K_2Cr_2O_7$ kristalinasi taip pat be vandens. Jo oranžinių kristalų tirpumas smarkiai kinta su temperatūra. 100 g vandens 0° temp. tirpsta 4,6 g, 100° temp. 94 g, o 180° temp. 263 g druskos. Jo lydymosi temperatūra yra 396°.

Kalio chromatas gaunamas taip pat kaip ir natrio druska, o dichromatas gaminamas dažniausiai pagal šią reakciją:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl.$$

Kalio chromatas ir dichromatas vartojami įvairiems oksidinimo reikalams ir laboratorijoje kaip reagentai. Išdirbant vadinamąją

chromo odą, chromatai redukuojami iki trivalenčio chromo, kuris ir jungiasi su išdirbama oda.

Kalio perchromatas. Raudonasis kalio perchromatas — K_3CrO_8 pasidaro pilant konc. vandenilio peroksidą į stipriai pašarmintą kalio chromato tirpalą. Tai yra kambario temperatūroje patvari medžiaga. Kalio perchromatas pradeda skilti 170° temp., o aukštesnėje temperatūroje — sprogsta.

Mėlynasis perchromatas gaunamas lašinant konc. H_2O_2 į šaldomą (0°) kalio dichromato tirpalą. Jo sudėtis atitinka $KCrO_5 . H_2O_2$ formulę. Tasai junginys yra jautrus temperatūrai, smūgiui ir konc. sieros rūgščiai.

Šarminiuose tirpaluose perchromatai virsta chromatais ir dichromatais:

$$2CrO_8^{---} + H_2O = 2CrO_4^{--} + 2OH^- + \frac{7}{2}O_2;$$
$$2CrO_5^{-} = Cr_2O_7^{--} + \frac{3}{2}O_2.$$

Rūgščiuose tirpaluose perchromatai redukuojasi iki trivalenčio chromo:

$$CrO_8^{---} + 6H^+ = Cr^{+++} + 3H_2O + \frac{5}{2}O_2;$$
$$CrO_5^{-} + 4H^+ = Cr^{+++} + 2H_2O + \frac{3}{2}O_2.$$

Kalio cianidas — KCN gaunamas neutralinant koksavimo dujose esantį HCN ir šildant $K_4Fe(CN)_6$ su metaliniu natriu arba su kalio karbonatu:

$$HCN + KOH = KCN + H_2O;$$
$$K_4Fe(CN)_6 + 2Na = Fe + 4KCN + 2NaCN;$$
$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 6KCN + FeO + CO_2.$$

KCN yra balta, tirpi, ore nepatvari medžiaga. Oro CO_2 ir vandens garai skaido KCN:

$$2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN.$$

KCN yra vienas stipriausių neorganinių nuodų. Jisai vartojamas elektrolitinio sidabrinimo ir auksinimo vonioms ruošti, fotografijoje, auksui išskirti iš smėlio, analizinėje chemijoje kaip reagentas ir organinėms sintezėms (cianidams gauti).

Kalio geležies (II) heksacianidas — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ sudaro didelius, monoklininius, geltonus, tirpius kristalus. Seniau toji druska buvo gaunama kaitinant įvairias azotingas gyvulių liekanas, ypač kraują, su K_2CO_3 ir geležies drožlėmis. Iš sulydytos masės druska ekstrahuojama vandeniu. Taip pat žinomas būdas

$K_4Fe(CN)_6$ gauti iš CS_2, NH_3 ir Fe. Dėl kraujo vartojimo gaunant tą druską, ji kartais vadinama g e l t o n ą j a k r a u j o d r u s k a. Dabartiniu metu toji druska gaunama iš koksavimo dujose esančio HCN pagal šias reakcijas:

$$2KOH + FeSO_4 = Fe(OH)_2 + K_2SO_4;$$
$$Fe(OH)_2 + H_2S = FeS + 2H_2O;$$
$$6HCN + FeS + 4KOH = K_4Fe(CN)_6 + H_2S + 4H_2O.$$

$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ vartojamas laboratorijose kaip reagentas, nes su daugelio metalų ionais duoda būdingas, netirpias nuosėdas, pvz.:

$Cu_2Fe(CN)_6$ — rudas,
$Zn_2Fe(CN)_6$ — baltas,
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — mėlynas.

Be to, toji druska vartojama ir pramonėje, pvz. HCN, KCN gauti ir kitiems reikalams.

Kalio geležies (III) heksacianidas — $K_3Fe(CN)_6$ yra monoklininės, tirpios, raudonos prizmės, kartais vadinamos r a u d o n ą j a k r a u j o d r u s k a. Ji gaunama oksiduojant chloru $K_4Fe(CN)_6$:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl.$$

Abi tirpios druskos perskiriamos frakciniu kristalinimu. Anodiškai (elektrolizė) oksidinant $K_4Fe(CN)_6$ taip pat gaunama $K_3Fe(CN)_6$:

$$2K_4Fe(CN)_6 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH.$$

$K_3Fe(CN)_6$ vartojamas panašiems reikalams, kaip ir $K_4Fe(CN)_6$.

Kalio fosfatai dažnai drauge su amonio fosfatais gaminami dideliais kiekiais pramonėje ir vartojami žemės ūkyje kaip koncentruotos kalio, fosforo ir kartais azotinės trąšos. Veikiant kalcio fosfatą sieros rūgštimi, gaunama H_3PO_4; šildant ją su atitinkamu KCl kiekiu, gaunamas kalio hidrofosfatas, o likusi H_3PO_4 neutralinama amoniaku:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4;$$
$$4H_3PO_4 + 3KCl = 2KH_2PO_4 + KH_2PO_4 . H_3PO_4 + 3HCl;$$
$$2KH_2PO_4 + KH_2PO_4 . H_3PO_4 + 5NH_3 = 3K . NH_4 . HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4.$$

Kalio permanganatas — $KMnO_4$ yra daugiausiai vartojama mangano perrūgštės druska. Technikoje ji gaunama elektrolitiškai oksidinant manganatus:

$$MnO_4^{--} - e = MnO_4^{-}.$$

Seniau tam oksidinimui vartojo chlorą:

$$K_2MnO_4 + \frac{1}{2}Cl_2 = KMnO_4 + KCl.$$

Kalio permanganatas yra tamsiai violetinės prizmės, pusėtinai (apie 7%) tirpstančios vandenyje. Jis labai plačiai vartojamas kaip oksidintojas.

Rūgščiuose tirpaluose jis reaguoja taip:

$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e = Mn^{++} + 4H_2O.$$

Permanganato violetinis ionas virsta bespalviu mangano ionu, todėl lengva pastebėti reakcijos pabaigą. Tatai labai svarbu tūrio analizėje, nes ten permanganatu nustatoma dvivalentė geležis, hidroperoksidas, nitritai, oksalatai ir kitos medžiagos.

Neutraliuose ir silpnai rūgščiuose tirpaluose permanganatas redukuojasi iki mangano dioksido:

$$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e = MnO_2 + 2H_2O.$$

Permanganatu nustatomas net dvivalenčio mangano kiekis:

$$2MnO_4^{-} + 3Mn^{++} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^{+}.$$

$KMnO_4$ nuo stiprių šarmų virsta manganatu:

$$4MnO_4^{-} + 4OH^{-} = 4MnO_4^{--} + O_2 + 2H_2O.$$

Per ilgesnį laiką manganatas virsta manganitu, o kaitinant sausą $KMnO_4$, pasidaro manganatas ir manganitas:

$$10KMnO_4 = 3K_2MnO_4 + 2K_2O \cdot 7MnO_2 + 6O_2.$$

Kalio permanganatas suoksidina daugelį organinių medžiagų iki CO_2 ir H_2O, o patsai, priklausomai aplinkos reakcijos, redukuojasi iki Mn^{++} arba MnO_2.

Toksai įvairus $KMnO_4$ skilimas įgalina jį vartoti labai įvairiems tikslams. Laboratorijoje jis yra dažnai vartojamas oksidintojas. $KMnO_4$ vartoja pramonėje vilnai, medvilnei ir šilkui balinti, aliejams nuspalvinti ir organinėms medžiagoms oksidinti (pašalinti). Be to, $KMnO_4$ vartoja medžiui dažyti (beicuoti), ypač derinant su oksalo rūgštimi. $KMnO_4$ vartojamas ir medicinoje, nes jis yra stiprus dezinfektorius.

Kalio rodanidas — KCNS gaunamas lydant sierą su KCN. Tai yra balta, kristalinė, tirpi vandenyje, acetone ir kai kuriuose kituose organiniuose tirpikliuose, druska. KCNS vartojamas kaip reagentas trivalentės geležies kokybinėms reakcijoms ir geležies kiekybiškam kolorimetriniam nustatymui. Be to, KCNS vartojamas argentometrijoje (tūrio analizėje), nes su Ag^+ duoda baltą, netirpų AgCNS.

Iš analizės. Kalio junginiai nudažo liepsną violetiniai. Natrio geltonas nudažymas slepia kalio nudažymą. Tokiu atveju kalio nudažymas pamatomas stebint liepsną pro mėlyną kobalto stiklą arba indigo tirpalą, kurie absorbuoja geltoną natrio spalvą. Stebint kalio liepsną spektroskopu, matomi raudonų linijų 7699 ir 7655 Å ir violetinių linijų 4047 ir 4044 Å dubletai. Dubletai atrodo kaip viena linija. Aukštesnėje temperatūroje kalis duoda ir daugiau linijų.

Kokybinėje analizėje kaliui identifikuoti vartojami reagentai yra vynuogių, perchloro rūgštys ir natrio kobalto heksanitritas. Su vynuogių ir perchloro rūgštimis pasidaro baltos, kristalinės COOH—CHOH—CHOH—COOK arba $KClO_4$, o su heksanitritu — geltonos $K_2NaCo(NO_2)_6$ nuosėdos.

Kiekybiškai kalis nustatomas pasveriant jį KCl arba K_2SO_4 pavidalu. Analizės eigoje, atskyrus kitus metalus, lieka paprastai kalio ir natrio chloridų tirpalas; jis sukoncentruojamas, veikiamas nedideliu H_2PtCl_6 pertekliu, garinamas iki sauso ir tirpinamas alkoholyje. K_2PtCl_6 neištirpsta. Iš jo svorio apskaičiuojamas kalio kiekis. Kartais K_2PtCl_6 kaitinamas, kad druska būtų suardyta, tuomet kalio kiekis apskaičiuojamas iš pasverto platinos kiekio.

Tam pačiam reikalui naudojama $HClO_4$, nes KCl ir NaCl tirpalą garinant su $HClO_4$ pertekliu, pasidaro alkoholyje netirpus $KClO_4$ ir tirpus $NaClO_4$. Kalio perchloratas nufiltruojamas ir pasveriamas.

6. RUBIDIS IR CEZIS

Ir rubidis ir cezis randami dažniausiai nedidelių priemaišų pavidalu kitų šarminių metalų mineraluose. Kai kurie reti mineralai turi didesnius rubidžio ir cezio kiekius; pvz. viena lepidolito rūšis turi apie 3% Rb_2O, o viena berilo rūšis turi apie 3% Cs_2O. Mineralams irstant, rubidžio ir cezio junginiai patenka į vandenis. Dėl tos priežasties kai kuriuose mineraliniuose šaltiniuose randamas rubidis ir cezis.

Cezį ir rubidį atrado Bunzenas (1860—1861 m.), pasinaudojęs spektrine analize. Rubidis buvo pažintas iš tamsiai raudonos, o cezis — iš žydrios spektro linijos.

Rb ir Cs gavimas. Rubidis gaunamas dažniausiai iš karnalito tirpalo, atskyrus KCl. Rubidis nusodinamas mažai tirpaus alūno — $Rb_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ pavidalu, o kitų šarminių metalų druskų priemaišos pašalinamos frakcine kristalizacija. Gaunant rubidį ir cezį. iš silikatų (lepidolitas), tie mineralai suardomi kaitinant su CaF_2 ir H_2SO_4 mišiniu. Atskyrus litį, tirpale lieka rubidžio ir cezio, kurie atskiriami alūnų arba chloro platinatų pavidalu. Tų junginių tirpumas 100-te dalių vandens 17° temperatūroje duotas 20 lent.

Alūnų ir platinatų tirpumas 20 lent.

Junginys	100-te g H_2O	Junginys	100-te g H_2O
$NaAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	51,0 g	Na_2PtCl_6	30,77 g
$KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	13,5 „	K_2PtCl_6	2,17 „
$RbAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	2,3 „	Rb_2PtCl_6	0,20 „
$CsAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	0,6 „	Cs_2PtCl_6	0,18 „

Atskiriant rubidį nuo cezio, galima pasinaudoti nevienodu jų karbonatų tirpumu alkoholyje. Cs_2CO_3 tirpsta alkoholyje žymiai geriau už Rb_2CO_3.

Palaidi metalai gaunami elektrolizinant sulydytus halogenidus arba kaitinant hidroksidus ar karbonatus su aliuminiu ar magniu vandenilio atmosferoje:

$$2RbOH + Al = Rb + RbAlO_2 + H_2;$$
$$Rb_2CO_3 + Mg = 2Rb + MgO + CO_2.$$

Savumai ir vartojimas. Rubidis yra gelsvai baltas, o cezis — sidabro baltumo metalas. Rubidžio garai yra mėlyni. Cezis yra minkštesnis už rubidį. Rubidžio izotopas Rb^{87} yra radioaktingas; jis atpalaiduoja beta spindulius. Rubidis ir cezis yra visų aktingiausi metalai. Atvirame ore jie užsidega jau kambario temperatūroje. Energingai skaido vandenį, uždegdami atpalaiduojamą vandenilį.

Rubidžio ir cezio junginiai vartojami medicinoje ir analizinėj chemijoj, ypač mikroanalizėj, nes kai kurios jų dvigubos druskos yra mažai tirpios ir gamina būdingus kristalus. Dabartiniu metu cezis ir rubidis pradėti vartoti fotoelementams gaminti.

Junginiai. Rubidis ir cezis, kaip ir kiti aktingi metalai, gamina labai daug junginių. Tuose junginiuose Rb ir Cs esti bespalvių, vienvalenčių, teigiamų ionų pavidalu. Paprastieji rubidžio ir cezio junginiai, su kai kuriomis išimtimis, gerai tirpsta vandenyje, bet dvigubos tų metalų druskos yra mažai tirpios.

Hidridai pasidaro aukštesnėje temperatūroje tiesiog iš elementų. Tatai yra baltos, kristalinės, labai aktingos medžiagos, energingai reaguojančios su vandeniu:

$$RbH + H_2O = RbOH + H_2.$$

Amidai pasidaro greta nitridų šildant hidridus azoto srovėje

$$6RbH + 2N_2 = 3RbNH_2 + Rb_3N.$$

Amidai yra baltos, kristalinės, higroskopinės medžiagos.

Oksidai. Palaidi metalai degdami ore duoda tamsiai rudą Rb_2O_4 ir geltoną Cs_2O_4. Abu peroksidai energingai reaguoja su vandeniu ir su prask. H_2SO_4:

$$Rb_2O_4 + 2H_2O = 2RbOH + H_2O_2 + O_2;$$
$$Rb_2O_4 + H_2SO_4 = Rb_2SO_4 + H_2O_2 + O_2.$$

Šildomi peroksidai virsta juodais trioksidais Rb_2O_3 ir Cs_2O_3. Lydant peroksidus su palaidais metalais, pasidaro šviesiai geltonas Rb_2O ir oranžinis Cs_2O. Oksidai energingai reaguoja su vandeniu:

$$Rb_2O + H_2O = 2RbOH + 80\ kkal.$$
$$Cs_2O + H_2O = 2CsOH + 83{,}2\ kkal.$$

Kaitinant oksidus 150° temperatūroje vandenilio srovėje, pasidaro hidroksidų ir hidridų:

$$Cs_2O + H_2 = CsOH + CsH.$$

Hidroksidai gaunami veikiant sulfatus $Ba(OH)_2$:

$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2RbOH + BaSO_4.$$

Tatai yra bespalvės, higroskopinės medžiagos, visų stipriausi šarmai, ėdantieji stiklą, porcelianą, platiną.

Karbonatai yra higroskopingi. Hidrokarbonatai yra tuo atžvilgiu patvaresni už karbonatus. Hidrokarbonatai taip pat gerai tirpsta vandenyje. Cs_2CO_3 neblogai tirpsta alkoholyje (1,1 : 10), Rb_2CO_3 alkoholyje mažai tetirpsta (0,07 : 10).

Halogenidai gaunami veikiant karbonatus atitinkama rūgštimi. Chloridai ir jodidai yra linkę sudaryti dvigubas druskas, kurios gerai kristalinasi. Visi halogenidai gerai tirpsta vandenyje, kristalinasi kubais. Yra žinomi polihalogenidai, pvz. $RbCl \cdot Br_2$, $RbJ \cdot (J_2)_3$, CsJ_3 ir kiti.

Sulfatai yra žymūs tuo, kad duoda gerai besikristalinančius, dvigubus sulfatus su Fe,Al ir kitų metalų sulfatais.

Nitratai yra panašūs į kalio nitratą. Yra žinomi kristaliniai produktai su azoto rūgštimi, pvz. $RbNO_3 \cdot HNO_3$, $CsNO_3 \cdot 2HNO_3$ ir t. t.

Iš analizės. Rubidžio ir cezio junginiai yra panašūs į kalio junginius. Todėl Rb ir Cs hidrotartaratai, perchloratai, chloroplatinatai ir kobalto heksanitritai yra mažai tirpūs. Skirtumas nuo kalio yra tas, kad Rb ir Cs su bismuto ir natrio nitritais duoda mažai tirpias, trigubas $Rb_2(Cs_2)NaBi(NO_2)_6$ druskas. Rubidis ir cezis identifikuojami nudažant liepsną arba spektroskopiškai, o kiekybiškai atskiriami ir nustatomi ką tik suminėtų, mažai tirpių druskų pavidalu.

7. VARIS

Varis gamtoje. Palaidas varis retai terandamas gamtoj didesniais kiekiais ir vario gavimui mažai reikšmės teturi. Vario mineralai yra, palyginti, paplitę Tarybų Sąjungoje. Daug vario mineralų randama Urale, Kazachstane ir kitose vietovėse. Svarbiausieji vario mineralai, turintieji techninės reikšmės yra šie:

vario blizgutis — Cu_2S (chalkozinas),

vario, geležies sulfidai — $CuFeS_2$ ir Cu_3FeS_3 (chalkopiritas),

vario, švino, stibio ir arseno sulfidai, pvz. $(Cu_2Pb)_3(SbS_3)_2$,

malachitas — $CuCO_3 . Cu(OH)_2$,

vario lazūras — $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$,

raudonoji vario rūda — Cu_2O.

Netiek reikšmingi yra vario silikatai. Yra žinoma visa eilė ir retesnių vario mineralų. Be to, varis esti priemaišų pavidalu daugelio kitų metalų sulfiduose.

Gavimas. Didžiausi vario kiekiai gaunami iš jo sulfidinių mineralų. Visų pirma sulfidai kaitinami ore ir paverčiami oksidais. Čia išlekia SO_2 ir arseno bei stibio oksidai. Likęs vario oksidas redukuojamas anglimi. Dar dažniau sulfidai kaitinami ore (oksidinami), kol vienai vario sulfido molekulei pasidaro dvi oksido molekulės. Tuomet, kaitinant apsaugotą nuo deguonies veikimo mišinį, sulfidas redukuoja oksidą:

$$2Cu_2O + Cu_2S = SO_2 + 6Cu.$$

Pridėtas kvarcas suriša sunkiau redukuojamą geležies oksidą, o pasidaręs geležies silikato šlako sluoksnis apsaugo skystą varį nuo oksidacijos:

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3.$$

Jei eksploatuojami mineralai yra neturtingi variu arba varis išskiriamas iš kaitinto pirito liekanų (degenų), tai veikiama sieros rūgštimi. Pasidaręs vario sulfatas iškristalinamas arba varis išskiriamas elektrolize, o kartais išstumiamas geležimi.

Vienu ar kitu būdu gautas varis turi kitų metalų priemaišų ir jis tenka valyti (rafinuoti). Jei negrynas varis neturi aukso ir sidabro priemaišų, tai jis rafinuojamas sulydant. Lydant varį (oro poveikiu), pasidaręs Cu_2O, ištirpsta skystame metale ir redukuojamas mažiau taurių metalų, pvz. Zn, Fe ir t. t., kurie virsta oksidais ir išplaukia į sulydyto metalo paviršių. Cu_2O perteklius redukuojamas dedant medžio anglių. Varis, turįs tauriųjų metalų priemaišų, rafinuojamas elektrolize. Elektrolitu imamas vario sulfato tirpalas, anodu — negrynas, o katodu — grynas varis. Vykstant elektrolizei, anodas tirpsta, o prie katodo nusėda grynas va-

ris. Esančios tauriųjų metalų priemaišos neištirpsta, bet nusėda prie anodo, celės dugne dumblo pavidalu. Iš to dumblo ir gaunamas sidabras, auksas ir platina, kurie labai atpigina rafinavimą. 1 kg vario išskirti suvartojama 843,4 amper-valandas (Ah) elektros energijos. Skaitant, kad įtampa tarp elektrodų imama 0,3 voltų (V), gauname $\frac{843{,}4 \cdot 0{,}3}{1000} = 0{,}253$ kilovatvalandas (kWh). Čia neskaičiuoti energijos nuostoliai laiduose.

Stambų vaidmenį vystant vario metalurgiją suvaidino tėvyninis mokslas. Vario apdirbimo procese itin svarbus procesas yra šteinų — vario, dar turinčio priemaišas — pavertimas į nerafinuotą varį. 1866 metais kalnų inžinierius L. P. Semenikovas pasiūlė prapūsti šteinus konverteriuose. Rusų inžinierių Semenikovo, Joso, Laletino patyrimas Bogoslovsko ir Votkino gamyklose praturtino vario metalurgiją nauju gamybos būdu. Semenikovui priklauso ir kitas svarbus išradimas — vadinamasis piritinis lydymas, t. y. varingų piritų perdirbimas pasinaudojant šilima, kuri atsipalaiduoja išdegant piritų sierai.

Jei iki pirmojo pasaulinio karo vario ir kitų spalvotųjų metalų gamykloje vyravo pirometalurginiai metodai, tai dabar vis plačiau naudojama spalvotųjų metalų hidrometalurgija, t. y. gryno metalo išgavimas iš tirpalo elektrolizės pagalba. Elektrolizę (galvanoplastiką), kaip žinome, išrado 1836 m. rusų akademikas Borisas Semionovičius Jakobis.

Svarbių praktinių rezultatų, išgaunant iš vario-nikelio pramonės atliekų kilniuosius metalus, paskutiniuoju metu pasiekė akademikas I. I. Černiajevas su savo bendradarbiais.

Savumai. Varis yra savotiškos raudonos spalvos metalas, lyg. sv. 8,945, lyd. temp. 1083°. Labai ploni metalo sluoksniai persišviečia žalsvai mėlyna šviesa. Varis kristalinasi kubine sistema, yra minkštas, kalus ir tąsus. Kalant šaltą varį, jis tampa trapus, bet įkaitintas ir staiga ataušintas vėl duodasi kalamas. Cu pasižymi labai geru elektros ir šilimos laidumu. Cu elektrinis laidumas sudaro 0,96% sidabro laidumo. Nežymios kitų elementų priemaišos padidina kietumą ir sumažina laidumą. Kompaktinis

metalas mažai tekinta ore, kaitinant jis virsta Cu_2O, o esant didesniam deguonies spaudimui — CuO. Lengvai jungiasi su drėgnais halogenais; kaitinamas reaguoja su siera, NH_3 ir su azoto oksidais. Su anglimi ir H_2 tiesiogiai nesijungia. Būdamas junginiuose pakeičia acetileno — C_2H_2 vandenilį. Su daugeliu metalų gamina lydinius. Prask. HNO_3 ir konc. karšta H_2SO_4, dėl jų oksidinančio veikimo, tirpina varį. Prask. H_2SO_4, HCl ir CH_3COOH, nesant oro deguonies, t. y. nesant oksidintojo, vario neveikia. Mažiau taurūs metalai, pvz. Zn, Fe išstumia varį iš druskų. Žemesniuosius organizmus vario junginiai veikia kaip stiprus nuodas. Žmogui maži kiekiai nėra kenksmingi, didesni — sukelia negalavimus, mirtina dozė yra 2—3 g. Stipresni apsinuodijimai retai tepasitaiko, nes vario druskos sužadina vėmimą.

Vartojimas. Varis yra labai plačiai vartojamas metalas (grynas ir lydinių pavidalu) įvairiausiems reikmenims ir aparatų dalims gaminti. Paskutiniuoju metu jį ima išstumti kiti, pigesni metalai, ypač aliuminis. Didžiausi vario kiekiai suvartojami elektros laidams. Ir patsai varis ir jo junginiai vartojami katalizatoriais, ypač oksidacijai pagreitinti. Daugelis vario junginių vartojami, kaip mineraliniai dažai (žali, mėlyni), kovai su augalų kenkėjais, stiklui dažyti (Cu_2O dažo raudonai, o CuO žaliai arba melsvai). Dažniausiai vartojamas vario junginys vario sulfatas — $CuSO_4 . 5H_2O$ vadinamas mėlynuoju akmenėliu.

Vario lydiniai. Iš seno vartojamas vario lydinys yra bronza. Bronzoje esti nuo kelių iki keliolikos procentų alavo, o lydiniui atpiginti dedama cinko ir švino. Specialios bronzos rūšys turi fosforo, silicio ir kitų elementų. Svarbiausi bronzos savumai yra geras formų užpildymas liejant ir patvarumas ore.

Misingis yra cinko (iki 45%) ir vario lydinys, kartais su trupučiu alavo ir švino. Tatai yra gražios, geltonos spalvos metalas. Esant cinko mažiau 18% (tombakas) lydinio spalva esti rausva.

Monel-metalas turi apie 30% Ni ir 70% vario, yra tvirtas ir atsparus rūgštims.

Naujasidabris ir alpaga turi 50—70% vario, 13—25% nikelio ir 13—25% cinko. Tai yra sidabro išvaizdos metalas, vartojamas papuošalams ir smulkiems reikmenims gaminti.

Devardo lydinys iš 50% vario, 45% aliuminio ir 5% cinko duodasi sutrinamas į miltelius ir yra vartojamas laboratorijose kaip reduktorius.

Įvairūs kiti vario lydiniai vartojami monetoms kalti. Be to, varis įeina ir į daugelį kitų metalų lydinių sudėtį.

Vario junginiai. Žinomos dvi vario junginių eilės, kuriose vario valentingumas esti plius vienas arba plius du. Aplamai 2-valenčio vario junginiai yra patvaresni. Dvivalenčio vario stipriųjų rūgščių druskos tirpsta vandenyje ir gerai skaidosi ionais, duodamos hidratuotą, mėlynos spalvos Cu^{++} joną, linkusį sudaryti kompleksus tiek su neigiamom dalelėm ($CuCl_4^{--}$), tiek su neutraliom molekulėm ($Cu(NH_3)_4^{++}$).

Vienvalenčio vario junginiai netirpsta vandenyje, bet dažnai jie virsta tirpiais, pasidarant kompleksams. Ir paprastieji ir kompleksiniai Cu^{+} junginiai yra bespalviai arba beveik bespalviai.

Vario oksidai. Vario (I) oksidas — Cu_2O randamas gamtoje raudono ar juodai rudo mineralo kuprito pavidalu. Cu_2O pasidaro veikiant $CuSO_4$ tirpalą natrio šarmais drauge su ne per stipriu reduktoriu (hidroksilaminas, hidrazinas, cukrus ir kiti). Šia reakcija remiasi Felingo būdas cukraus kiekiui nustatyti. Iš pradžių išsiskiria geltonos nuosėdos, kurios virsta raudonomis. Cu_2O vandenyje netirpsta, bet tirpsta amoniake ir konc. HCl, pasidarant kompleksiniams $Cu(NH_3)_2$ OH ir $CuCl_2H$ junginiams. Prask. HCl paverčia jį netirpiu CuCl. Su prask. H_2SO_4 reaguoja taip:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O + Cu.$$

Cu_2O vartojamas stiklui ir grindims dažyti raudona spalva.

Vario (II) oksidas — CuO randamas gamtoje mineralo melakonito pavidalu. Jis gaunamas kaitinant vario drožles ore bei kaitinant vario nitratą arba karbonatą. Tatai yra amorfiniai, juodi milteliai, lyg. sv. 6,3—6,4. Vandenilis, o dar

lengviau CO 200—250° temperatūroje redukuoja jį iki Cu_2O. CuO tirpsta rūgštyse ir duoda dvivalenčio vario druskas. Vartojamas stiklo pramonėje stiklui dažyti žalia, mėlyna arba raudona spalva. Dedant CuO į sulydytą stiklą drauge su reduktoriais (SnO) pasidaro iš pradžių bespalvis stiklas, bet antru kartu pašildytas stiklas nusidažo raudonai nuo išsiskyrusio koloidinio, palaido vario. Organinėje elementarinėje analizėje CuO vartojamas kaip oksidintojas, nes aukštesnėje temperatūroje vyksta reakcija:

$$4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2.$$

Vario hidroksidas — $Cu(OH)_2$, veikiant šarmais vario (II) druskų tirpalus, išsiskiria mėlynų nuosėdų pavidalu. Išdžiūvęs hidroksidas turi nepastovų vandens kiekį. Šildomas iki 100° temp. net vandenyje virsta juodu CuO. Žinoma ir kristalinė jo modifikacija, pastovios $Cu(OH)_2$ sudėties, patvari 100° temperatūroj. Vario hidroksidas lengvai tirpsta rūgštyse, virsdamas dvivalenčio vario druskomis. Ką tik pagamintas $Cu(OH)_2$ žymiai tirpsta šarmuose, gamindamas mėlynos spalvos kupritus. $Cu(OH)_2$ tirpsta amoniake, nudažydamas tirpalą intensyvia, mėlyna spalva:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Tirpalas, vadinamas Šveicerio reagentu, tirpina celiuliozę, kurią rūgštys vėl išskiria. Dėl tos priežasties Šveicerio tirpalas vartojamas dirbtinio šilko gamyboje. Šveicerio reagentas gaminamas dedant varį į vandeninį NH_3 tirpalą su trupučiu NH_4Cl oro deguonies įtakoje. Garinant pasidariusį tirpalą sauso NH_3 srovėje, gaunamos mėlynos, higroskopinės, ilgos $Cu(NH_3)_4 . (OH)_2 . 3H_2O$ adatėlės.

Vario karbonatai. Yra žinomi tik baziniai vario karbonatai, pvz. gamtoje randamas malachitas — $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ ir vario lazuras — $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Veikiant vario druskų tirpalus Na_2CO_3, pasidaro taip pat baziniai karbonatai. Baziniai karbonatai netirpsta vandenyje, bet lengvai tirpsta rūgštyse. Jie yra nuo žalsvos iki mėlynos spalvos. Vario baziniai karbonatai vartojami kaip mineraliniai dažai.

Vario chloridai. Vienvalenčio vario chloridas — CuCl pasidaro šildant vario drožles su konc. HCl ir trupučiu $KClO_3$. Iš pradžių pasidaręs juodas tirpalas tampa bespalvis ($CuCl \cdot HCl$). Skiedžiant tirpalą, išsiskiria sniego baltumo CuCl, kuris, oro deguoniui veikiant, greitai pažaliuoja. Jis netirpsta vandenyje, bet tirpsta konc. HCl, konc. šarminių metalų chloridų tirpaluose ir konc. amoniake. Leidžiant HCl dujas į jo tirpalą druskos rūgštyje, išsiskiria pilkos $HCuCl_2$ adatėlės. Yra žinomos ir atitinkamos šarminių metalų druskos, pvz. $KCuCl_2$. Kompleksinius amoniakatus sunku išskirti iš tirpalų, bet sausas CuCl gamina amoniakatus $2CuCl \cdot 3NH_3$ ir $2CuCl \cdot NH_3$ sudėties. CuCl garų būsenoj turi dvigubas Cu_2Cl_2 molekules. Tačiau kai kuriuose tirpaluose, pvz. piridine, yra CuCl molekulės.

Vario dichloridas — $CuCl_2$ gaunamas tirpinant CuO ar $CuCO_3$ druskos rūgštyje arba veikiant vario sulfatą bario chloridu:

$$CuCO_3 + 2HCl = CuCl_2 + H_2O + CO_2;$$
$$CuSO_4 + BaCl_2 = CuCl_2 + BaSO_4.$$

Bevandenė druska yra higroskopinė, ruda masė, lyd. temp. apie 500°. Iš vandens kristalinasi melsvai žalias $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, lyg. sv. 2,47. Vario dichloridas tirpsta ir organiniuose tirpikliuose, pvz. alkoholyje, piridine, acetone ir t. t.

Konc. $CuCl_2$ tirpalai yra rudos spalvos. Skiedžiamas tirpalas pažaliuoja ir pagaliau pamėlynuoja. Konc. HCl parūgštinti tirpalai kambario temp. yra gelsvai žalios, o šilti — rudos spalvos. Hidratuoto Cu^{++} spalva yra mėlyna, bet ji išryškėja tik prask. tirpaluose, nesant kitų chloridų. $CuCl_2$ sudaro kompleksus su kitais chloridais ir tirpalo spalva pakinta, pvz. su HCl yra žinomi $CuCl_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ ir $CuCl_2 \cdot 2HCl \cdot 5H_2O$ junginiai. Konc. $CuCl_2$ tirpalas absorbuoja CO, kuris atsipalaiduoja tirpalą skiedžiant. $CuCl_2$ prijungia NH_3, duodamas kristalinius penta- ir heksaamoniakatus.

Vario dichloridas vartojamas katalizatoriumi organinėse sintezėse, ypač dažų gamyboje, kaip deguonies perdavėjas. Rakietų gamyboje vartoja jį žaliai liepsnai gauti.

Vario jodidas — CuJ. Maišant vario sulfato ir kalio jodido tirpalus, pasidarantis CuJ_2 tuojau skyla, atpalaiduodamas pusę turimo jodo:

$$Cu^{++} + 2J^- = CuJ_2 \rightarrow CuJ + J.$$

CuJ pasidaro taip pat šildant varį su jodu konc. HJ tirpale. CuJ yra balti milteliai, bet jodo priemaišos nudažo juos rusvai. CuJ tirpumas yra mažesnis už CuCl tirpumą.

Dvivalenčio vario jodidas nežinomas, bet dedant kalio jodido perteklių į sotų amoniakinį vario sulfato tirpalą, išsiskiria mėlyni amoniakato kristalai $CuJ_2 . 4NH_3 . H_2O$ sudėties.

Vario cianidas — CuCN pasidaro (panašiai į jodidą) suleidžiant vario sulfato ir kalio cianido tirpalus:

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN + (CN)_2 + 2K_2SO_4.$$

Vario cianidas yra balta, netirpi medžiaga. Ji tirpsta cianidų tirpaluose, pasidarant bespalviams, kompleksiniams cianidams, pvz. $KCu(CN)_2$. Vario cianidas vartojamas galvanostegijoje.

Vario nitratas $Cu(NO_3)_2$ kristalinasi iš vandens, priklausomai nuo temperatūros, su įvairiu vandens molekulių kiekiu. Esant daug HNO_3, iškrinta bevandenė, bespalvė druska.

$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ yra tamsiai mėlynos, tirpios prizmės, lydosi 114,5° temp. $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$ yra mėlynos plokštelės, patvarios iki 26° temp. Žemiau — 20° temp. egzistuoja $Cu(NO_3)_2 . 11H_2O$ druska. Pridėjus į vario nitrato tirpalą $Cu(OH)_2$, kristalinasi bazinis nitratas $CuNO_3 . 3Cu(OH)_2$. Tasai junginys randamas gamtoje minerało **geriardito** pavidalu. Kaitinamas vario nitratas susiardo.

Vario nitratas gaunamas tirpinant palaidą varį, CuO ar CuS azoto rūgštyje:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Vario sulfatas — $CuSO_4$. Bevandenė druska yra baltos spalvos, lyg. sv. 3,64, godžiai sugeria vandenį virsdama mėlynu hidratu (mėlynuoju akmenėliu). Bevandenė druska vartojama van-

deniui įrodyti organiniuose junginiuose ir kaip džiovinimo priemonė. Aukštoje temperatūroje skyla:

$$CuSO_4 = CuO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

Iš vandeninių tirpalų kristalinasi mėlynų $CuSO_4 . 5H_2O$ triklininių kristalų pavidalu, lyg. sv. 2,286. Tatai yra dažniausiai vartojama vario druska. Ji vartojama mineralinių dažų gamyboje, medžiui impregnuoti (prieš pelėsius), sėkloms, pvz. kviečiams beicuoti (grybeliams sunaikinti), Danielio ir Meidingerio galvaniniuose elementuose ir net medicinoje vėmimui sukelti. $CuSO_4$ gaminamas pramonėje iš CuO, gauto kaitinant vario sulfidą. Tirpinant varį konc. H_2SO_4 arba prask. H_2SO_4 oro deguonies įtakoje taip pat gaunamas $CuSO_4$:

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2;$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O;$$
$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2;$$
$$Cu + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 = CuSO_4 + H_2O.$$

Vario sulfatas randamas nedideliais kiekiais gamtoje (Čili). Kaitinamas pentahidratas virsta iš pradžių trihidratu, vėliau monohidratu ir tik virš 200° temp. tampa bevandeniu. Su šarminių metalų ir amonio sulfatais duoda dvigubas druskas $M_2SO_4 . CuSO_4 . 6H_2O$.

Vario sulfato tirpumas vandenyje yra toks:

0°	15°	25°	50°	100°	temp.
14,8	19,3	23,05	33,5	73,6 g	$CuSO_4$/100-te g vandens.

Veikiant sausu NH_3 bevandenį $CuSO_4$, pasidaro mėlynai violetinis pentamoniakas — $CuSO_4 . 5NH_3$. Prijungtasis amoniakas yra palaipsniui pakeičiamas vandens molekulėmis. Garinant prisotintus amoniaku vario sulfato tirpalus, kristalinasi tamsiai mėlynos rombinės $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$ prizmės. Tas pats junginys gaunamas veikiant $CuSO_4 . 5H_2O$ amoniako dujomis.

Vienvalenčio vario sulfatas — Cu_2SO_4 pasidaro tirpstant variui $CuSO_4$ tirpale. Jis žinomas tik tirpaluose. Leidžiant į tirpalą CO, galima išskirti bespalvį karbonilą $Cu_2SO_4 . 2CO . H_2O$ sudėties; tirpinant šį junginį amoniake, išlekia CO ir pasidaro bespalvis amoniakatas — $Cu_2SO_4 . 4NH_3$.

Vario sulfidai. Vienvalenčio vario sulfidas — Cu_2S randamas gamtoje mineralo vario blizgučio pavidalu. Jisai gaunamas kaitinant CuS ir sieros mišinį vandenilio srovėje. Žinomos dvi jo modifikacijos: kubinė ir rombinė. Netirpsta nei vandenyje nei amonio sulfide. Pasižymi, palyginti, nemažu elektros laidumu. Kubinė modifikacija yra blogesnis laidininkas už rombinę.

Vario sulfidas — CuS randamas gamtoje mėlynai juodų gabalų pavidalu, kartais pasitaiko ir heksagonalinių kristalų. Sutrintas natūralus sulfidas yra mėlynos indigo spalvos, jo lyg. sv. 4,68. Jisai gaunamas leidžiant H_2S į vario (II) druskų tirpalus. Nesant rūgščių, lengvai gamina koloidinius tirpalus.

Oro deguonis jį paverčia tirpiu $CuSO_4$. Palyginti gerai leidžia elektrą. Kaitinamas H_2 srovėje ne aukščiau 600° temp., virsta Cu_2S, o kaitinamas ore, virsta CuO. Prask. HNO_3 tirpsta (dėl oksidinančio veikimo), o kitose praskiestose rūgštyse — netirpsta. Šarminių metalų sulfiduose netirpsta, bet žymiai tirpsta amonio sulfide ir polisulfiduose; yra žinomi net CuS_3 ir Cu_2S_5 junginiai; tik juos sunku gauti grynus.

Vario acetatas. Ištirpinus CuO acto rūgštyje, kristalinasi mėlynai žalios, monoklininės $Cu(CH_3COO)_2 . H_2O$ prizmės. Žemesnėse temperatūrose kristalinasi rombinis pentahidratas. Pramonėje vario acetatas gaminamas veikiant oro deguoniui vario plokštes, sušlapintas acto rūgštimi. Su kitų metalų acetatais vario acetatas gamina dvigubas druskas.

Vario acetatas vartojamas kaip mineraliniai dažai.

Vario druskų amoniakatai. Vandeniniuose tirpaluose gaunamų vienvalenčio vario amoniakatų sudėtis išreiškiama bendra $Cu(NH_3)_2 . X$ formule. Tie kompleksiniai junginiai dažnai yra žymiai patvaresni už atitinkamus paprastuosius Cu(I) junginius. $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ gaunamas tirpinant Cu_2O amonio sulfato ir amoniako tirpale, nesant deguonies. Druska kristalinasi baltomis, heksagonalinėmis plokštelėmis. Vario (I) amoniakatai yra bespalviai. Yra žinomi junginiai, kuriuose vietoj NH_3 stovi anilinas, piridinas, fenilhidrazinas ir kiti organiniai azoto junginiai.

Dvivalentis varis gamina žymiai daugiau amoniakatų negu vienvalentis. Patvariausi yra $[Cu(NH_3)_2]X_2$ ir $[Cu(NH_3)_4]X_2$ tipo junginiai, kur X reiškia vienvalentį neigiamą joną. NH_3 vietoj gali būti įvairūs organiniai azoto junginiai, kaip chinolinas, piridinas, anilinas ir kiti.

Iš analizės. Vario druskų tirpalai nuo amoniako įgyja intensyviai mėlyną spalvą. Rūgščiuose tirpaluose nuo H_2S pasidaro juodas sulfidas, o nuo $K_4Fe(CN)_6$ raudonai rudas $Cu_2Fe(CN)_6$. Vario junginiai nudažo liepsną žaliai.

Svorio analizėje varis išskiriamas CuS pavidalu, kaitinamas ore ir sveriamas CuO arba kaitinamas H_2 srovėj ir sveriamas Cu_2S pavidalu. Tūrio analizėje varis nustatomas veikiant KJ vario sulfato tirpalą ir nutitruojant išsiskyrusį jodą natrio tiosulfatu. Tiksliausiai varis nustatomas elektrolize.

8. SIDABRAS

Gamtoje randama ir palaido sidabro, kuris beveik visada turi aukso ir kitų metalų priemaišų. Labai dažnai sidabras randamas sulfidiniuose mineraluose: ypač Pb, Cu, Sb ir arseno sulfiduose. Dažnai suminėtų elementų sulfidai eksploatuojami tik dėl esančio juose sidabro. Yra tačiau randami ir, palyginti, daug sidabro turintieji mineralai, pvz. p i r a r g i r i t a s — Ag_3SbS_3, p r u s t i t a s — Ag_3AsS_3 ir a r g e n t i t a s — Ag_2S, kuris, be to, esti švino sulfide iki 1%. Gamtoje randami ir sidabro halogenidai — AgCl, AgBr ir net AgJ. Sidabro mineralų yra gausu Altajuje, Meksikoje ir JAV.

Gavimas. Svarbiausia sidabro žaliava, neskaitant sidabro mineralų, yra švino, cinko bei vario sulfidai ir kartais geležies oksidas, gaunamas deginant piritą H_2SO_4 gamyboje. Daug sidabro gaunama iš švino sulfido, nors jame esti paprastai tik nežymūs sidabro kiekiai. Esantis švino sulfide sidabras patenka į šviną. Sidabrui iš švino išskirti panaudojama švino-sidabro arba cinko-sidabro lydinio pasidarymas.

Dirbant pirmuoju būdu, turintis sidabro švinas sulydomas ir iš lėto aušinamas. Iš pradžių kristalinasi grynas švinas, kol sidabro kiekis pasiekia 2,6%, nes eutektika su 2,6% Ag stingsta 303° temp., o grynas švinas stingsta 326° temp. Tuo būdu, išgriebiant išsikristalinusį gryną šviną, lieka pagaliau švino-sidabro lydinys, kuriame yra virš 2% Ag. Tą lydinį kaitinant oro srovėje, švinas oksidinasi iki PbO ir lieka sidabras.

Dirbant antruoju būdu, turintis sidabro sulydytas švinas šildomas iki cinko lydimosi temperatūros ir pridedama cinko. Cinko trauka į Ag yra didesnė negu švino, todėl cinkas suima sidabrą bei šiek tiek švino ir putų pavidalu susirenka lydinio paviršiuje. Aušinant lydiniui, putos sustingsta ir nugriebiamos. Nudestiliavus iš putų cinką ir suoksidinus šviną, lieka sidabras.

Vario mineraluose esantis sidabras patenka į varį ir, elektrolitiškai valant varį, patenka į katodo dumblą, iš kurio jisai ir išskiriamas. Kai kada turintieji sidabro sulfido vario mineralai atsargiai kaitinami atvirame ore. Sidabras pavirsta Ag_2SO_4 ir ekstrahuojamas vandeniu.

Seniau sidabrą gaudavo amalgamuojant. Tasai būdas remiasi tuo, kad sidabras lygiai kaip ir AgCl sudaro su Hg amalgamą. Sidabro sulfidas, kaitinant su NaCl, paverčiamas chloridu, kuris minkomas su gyvsidabriu. Nudestiliavus gyvsidabrį iš amalgamos, buvo gaunamas sidabras. Dabartiniu metu visos padermės, turinčios mažai sidabro junginių, sumalamos ir apipilamos natrio cianido tirpalu. Cianidas paverčia sidabrą tirpiu kompleksiniu cianidu:

$$Ag_2S + 4CN^- \rightleftarrows 2[Ag(CN)_2]^- + S^{--}.$$

Pusiausvyrą pastumti galimai toliau dešinėn, reikia sujungti sieros ionus. To pasiekiama pučiant į tirpalą orą. Oro deguonis oksidina sulfidą iki $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} ir CNS^-. Dedant cinko į sidabro cianido tirpalą, išstumiamas palaidas sidabras.

Vienu ar kitu būdu gautas sidabras turi paprastai aukso ir vario priemaišų. Sidabras valomas tirpinant karštoje, konc. H_2SO_4. Auksas lieka neištirpęs, o sidabras ir varis virsta sulfatais. Kadangi $CuSO_4$ beveik netirpsta konc. sieros rūgštyje, tai jis atsiskiria nuo tirpaus sidabro sulfato. Sidabras išstumiamas iš Ag_2SO_4, veikiant variu arba geležimi. Dar dažniau sidabras valomas elektrolitiškai. Negryno sidabro anodas merkiamas į azoto rūgšties arba $AgNO_3$ tirpalą. Auksas nubyra prie anodo, o sidabras, varis ir švinas virsta nitratais. Čia prie katodo skiriasi grynas sidabras tol (Ag normalinis potencialas yra mažas), kol švino ir vario koncentracijos tirpale esti nedidelės.

Savumai. Sidabras yra gražios, baltos spalvos metalas, lyg. sv. 10,5, lyd. temp. 961°, vir. temp. 2000°. Sidabras yra kietesnis už auksą, bet minkštesnis už varį. Jis yra ne tiek tąsus kaip auksas. Sidabro laidumas elektrai ir šilimai yra iš visų metalų didžiausias. Laidumas elektrai yra 59, o šilimai 49 sykius didesnis negu gyvsidabrio. Tiesiogiai su deguoniu nesijungia, bet sulydytas tirpina net 20 svorio dalių deguonies, kurio didesnę dalį atpalaiduoja stingdamas. Netiesiogiai gautas Ag_2O kaitinamas skyla. Ozonas tiesiog veikia sidabrą duodamas peroksidą. Sidabras turi didelę trauką sierai. Drėgnas H_2S veikia sidabrą

ir duoda Ag_2S, nuo kurio sidabras pajuosta. Palaidi halogenai taip pat veikia sidabrą. Sidabras tirpsta tik oksidinančiose rūgštyse. Be to, Ag tirpsta cianidų tirpaluose, veikiant oro deguoniui. Sulydyti šarmai mažai teveikia sidabrą, veikimas padidėja pridėjus salietros.

Skystas sidabras maišosi su variu ir daugeliu kitų metalų bet kuriais kiekių santykiais, ribotai maišosi su Cr, Mn ir Ni; visai nesimaišo su Fe ir Co. Sidabras duoda intermetalinius junginius su Mn, Mg, Ca, Zn, Cd, Sn, Al ir Sb.

Vartojimas. Didžiausi sidabro kiekiai suvartojami papuošalams ir smulkiems reikmenims gaminti. Be to, sidabras vartojamas elektrotechnikoje, laboratoriniams indams (šarmams lydyti) gaminti, monetoms kalti, sidabrinti ir veidrodžių gamyboj. Daugelis daiktų yra daromi ne iš gryno sidabro, bet iš jo lydinio su variu. Dažniausiai vartojamas „800" prabos lydinys, turi 20% Cu ir 80% Ag. Smulkios monetos kalamos paprastai iš 50% Ag ir 50% Cu lydinio. Sidabro-vario eutektinis lydinys turi 28% Cu ir lydosi 778° temperatūroje, t. y. beveik 300° žemiau negu grynas sidabras. Sidabrui nituoti vartojamas sidabro lydinys su 20—25% vario ir 10—15% cinko. Vario spalva darosi pastebima sidabro lydinyje, kai varis sudaro per 50% lydinio.

Svarbiausias sidabro junginys yra $AgNO_3$, jisai vartojamas kitiems sidabro junginiams gauti. Medicinoje plačiai vartojamas koloidinis sidabras. Fotografinėse plokštelėse yra sidabro halogenidų.

Sidabro junginiai. Sidabras duoda vienvalentį, bespalvį teigiamą joną. Gana dažnai tačiau sidabro ionas su bespalviais anionais duoda spalvotas druskas, pvz. Ag_3PO_4, Ag_3AsO_3, Ag_2CO_3 ir AgJ yra geltoni, AgBr — žalsvai geltonas, Ag_3AsO_4 — rudas ir Ag_2S — juodas. Gerai tirpsta vandenyje tik sidabro nitratas, chloratas ir perchloratas, vidutiniškai tirpsta acetatas, sulfatas ir nitritas. Kitos druskos vandenyje netirpsta. Daugelis netirpių druskų tirpsta amoniako, natrio tiosulfato, kalio cianido ir kitokiuose tirpaluose, nes pasidaro kompleksai: $Ag(NH_3)_2^+$, $Ag(CN)_2^-$, $Ag(S_2O_3)_2^{---}$, $Ag_2J_4^{--}$, $Ag(NO_2)_2^-$ ir kiti.

Sidabro oksidas — Ag_2O pasidaro tamsiai rudų nuosėdų pavidalu, veikiant šarmais sidabro druskų tirpalus:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O.$$

Išplaktas vandenyje Ag_2O rodo šarminę reakciją, nes pasidaro nežymus kiekis stiprių AgOH šarmų:

$$Ag_2O + 2H_2O \rightleftarrows 2AgOH.$$

Tasai Ag_2O savumas dažnai panaudojamas hidroksilui įvesti į organinius junginius, nes drėgnas Ag_2O, reaguodamas su organiniais halogenidais, gamina netirpų sidabro halogenidą, o halogeno vietoje atsistoja OH grupė (alkoholių sintezė):

$$RCl + AgOH = R \,.\, OH + AgCl,$$

čia R reiškia organinį radikalą. Tam reikalui vartojamas ką tik pagamintas ir po vandeniu laikomas Ag_2O, nes išdžiūvusi medžiaga sunkiai besušlapinama vandeniu. Šildomas Ag_2O atskelia (160° temp.) deguonį. Veikiant šviesai, deguonis pradeda atskilti jau kambario temperatūroje; to priežastis yra maža pasidarymo šilima (šviesa skaido):

$$2Ag + \frac{1}{2}O_2 = Ag_2O + 6{,}34 \text{ kkal}.$$

Vandenilis redukuoja Ag_2O jau 100° temperatūroje, H_2O_2 taip pat lengvai jį redukuoja:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Amoniakas tirpina Ag_2O, pasidarant kompleksams. Stovėdamas toksai tirpalas išskiria vadinamąjį sprogstantį sidabrą — Ag_3N.

Sidabro peroksidas — Ag_2O_2 pasidaro suleidžiant sidabro nitrato ir kalio persulfato tirpalus. Tatai yra juodi, netirpūs milteliai, patvarūs iki 100°. Ag_2O_2 oksidina amoniako tirpalus iki palaido azoto. Su prask. sieros rūgštimi atpalaiduoja deguonį:

$$2Ag_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Sidabro karbonatas Ag_2CO_3 pasidaro gelsvų nuosėdų pavidalu, veikiant tirpiais karbonatais sidabro nitrato tirpalą. Vandenyje netirpsta, bet tirpsta konc. karbonatų tirpaluose, pasidarant kompleksui $AgCO_3^-$. Šildomas Ag_2CO_3 lengvai atskelia CO_2.

Sidabro fluoridas — AgF gaunamas tirpinant sidabro oksidą HF rūgštyje. Tai yra baltos spalvos medžiaga, labai tirpi vandenyje (1 dalis 0,55 dalyse H_2O 15° temp.) ir pajėgianti sugerti 844 tūrius NH_3. Iš vandens kristalinasi su 1 arba 2 vandens molekulėm, su HF gamina dvigubus fluoridus, pvz. AgF . HF, AgF . 3HF.

Sidabro chloridas — AgCl pasidaro varškėtų nuosėdų pavidalu, susitikus sidabro ir chloro ionams:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl.$$

Gamtoje randamas AgCl (kerargiritas) turi rago išvaizdą ir panašius į ragą savumus (rago sidabras), lyg. sv. 5,55. Vandenyje netirpsta, bet tirpsta amoniake, konc. HCl, natrio tiosulfato ir cianidų tirpaluose, pasidarant kompleksams, pvz. $Ag(NH_3)_2^+$, $AgCl_2^-$, $AgS_2O_3^-$, $Ag(CN)_2^-$. Nusodintas AgCl lydosi 450° temp., o 1000° temp. ima sublimuotis ir verda apie 1550°. Sausas AgCl absorbuoja NH_3, pasidarant AgCl . NH_3, AgCl . $3NH_3$ ir 2AgCl . . $3NH_3$ junginiams. Tuos junginius galima gauti ir iš NH_3 tirpalų, esant didesniems NH_3 spaudimams.

AgCl žymiai tirpsta ir karštoje konc. HNO_3, pasidarant AgCl . $AgNO_3$.

AgCl yra jautri šviesai medžiaga; tuo paremtas jo pritaikymas fotografijoje. Veikiamas šviesos išskiria sidabra, kuris nudažo AgCl nuo violetinės iki mėlynai žalios spalvos. Apipylus AgCl prask. H_2SO_4 ir pridėjus cinko, vyksta redukcija:

$$2AgCl + Zn = 2Ag + Zn^{++} + 2Cl^-.$$

Taip gaunamas smulkus, vadinamasis molekulinis sidabras, vartojamas organinėje analizėje halogenams prijungti.

Sidabro bromidas — AgBr susidaro reaguojant sidabro ir bromo ionams. Jis yra panašus į AgCl, tik turi gelsvą spalvą, yra dar mažiau tirpus, lengviau redukuojamas ir jautresnis šviesai negu sidabro chloridas. Jo spalva priklauso nuo nusodinimo sąlygų ir gali būti balta, gelsva ir gelsvai žalia. Baltas AgBr yra visų smulkiausias, todėl jo tirpumas yra didesnis. Gamtoje jis randamas paprastai mišinyje su AgCl. Daug AgBr suvartoja fotografijoje. Į želatinos sluoksnį įdedamas KBr ir mirkoma

$AgNO_3$ tirpale. Iš pradžių pasidaręs AgBr yra labai smulkus ir mažai jautrus šviesai. Plokšteles laikant šiltai, AgBr sustambėja ir tampa jautresnis šviesai.

Sidabro jodidas — AgJ pasidaro reaguojant sidabro ir jodo ionams. Jo tirpumas yra dar mažesnis negu bromido. Dėl mažos tirpumo sandaugos jis ir amoniake labai mažai betirpsta. AgJ žymiai tirpsta konc. jodidų tirpaluose, pasidarant AgJ_2^- ir AgJ_3^{--} kompleksams. AgJ žinomas dviejose modifikacijose. Virš 145° temp. patvari kubinė modifikacija pasižymi nemažu elektros laidumu (spec. laidumas 1,31), o žemesnėse temperatūrose patvari heksagonalinė modifikacija turi spec. laidumą 0,00034. Iš vandeninių tirpalų išsiskyręs AgJ yra geltonas, o veikiant šviesai, tampa žalsvai juodu. Fotografijoje vartojamas kolodijaus emulsijoms gaminti, nes jos duoda labai ryškius atvaizdus.

Sidabro nitratas — $AgNO_3$ yra svarbiausia sidabro druska; ji gaunama tirpinant sidabrą azoto rūgštyje:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O.$$

$AgNO_3$ yra bespalvė, tirpi medžiaga, lyg. sv. 4,35, lyd. temp. 217°. Žemiau 160° temp. jo kristalai yra rombinės, o aukščiau tos temperatūros — heksagonalinės sistemos. 20° temp. tirpsta 215 g, o 100° temp. — 910 g $AgNO_3$ 100-te dalių vandens. Alkoholyje taip pat tirpsta apie 4% $AgNO_3$. Daugelis organinių medžiagų, pvz. popierius, vynuogių cukrus, amonio formiatas, pluoštinės medžiagos, gyvų ir negyvų organizmų audiniai ir pan., redukuoja $AgNO_3$ iki palaido sidabro, kuris, priklausomai nuo redukcijos sąlygų, nusėda rudo ar juodo sluoksnio arba spindinčio veidrodžio pavidalu. Tuo sidabro nitrato savumu pagrįstas jo vartojimas stikliniams veidrodžiams gaminti, baltiniams žymėti, plaukams dažyti ir t. t. Suprantama, kad vykstant $AgNO_3$ redukcijai, ardomos organinės medžiagos ir mikroorganizmai, todėl sidabro nitratas vartojamas medicinoje žaizdoms pridegint arba dezinfekuoti. Geriant $AgNO_3$ arba kitas sidabro druskas, atsiranda sidabro pilkos nuosėdos odoje ir nebepasišalina. $AgNO_3$ gamina dvigubas druskas su kalio ir talio nitratais. Didžiausi sidabro nitrato kiekiai suvartojami fotografijoje jaut-

riems šviesai sidabro halogenidams gaminti. Analizinėje chemijoje $AgNO_3$ vartojamas kaip grupinis anionų reagentas. Sidabro ionai, esant azoto rūgšties, nusodina Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, CNS^-, OCl^-, BrO_3^-, S^{--}, $Fe(CN)_6^{---}$ ir $Fe(CN)_6^{----}$. Nesant azoto, bet esant acto rūgšties, sidabro ionai nusodina dar ir šiuos ionus: $C_2O_4^{--}$, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, PO_3^-, $P_2O_7^{----}$, HPO_3^{--} ir JO_3^-. Iš neutralių tirpalų sidabro ionai nusodina be jau surašytų dar PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---}, BO_3^{---}, SiO_3^{--}, CO_3^{--} ir kai kuriuos organinius ionus, pvz. $C_4H_4O_6^{--}$.

Sidabro nitritas — $AgNO_2$ pasidaro suleidžiant sidabro druskų tirpalus su nitritais. Tai yra gelsvi, mažai tirpūs (0,3 g 100 g H_2O), nuo šviesos juostantieji milteliai. Su nitritais gamina tirpius kompleksus — $Ag(NO_2)_2^-$. Virinamas skyla į $AgNO_3$ ir Ag. Vartojamas organinėse sintezėse nitro junginiams ir nitritinės rūgšties esteriams gauti.

Sidabro sulfatas — Ag_2SO_4 yra bespalviai, rombinės sistemos kristalai, lyg. sv. 5,45, lyd. temp. 660°. 100 g vandens (25° temp.) tirpsta tik 0,8 g druskos. Amoniake tirpsta lengvai, nes pasidaro tirpus amoniakatas — $Ag_2SO_4 . 2NH_3$. Yra žinomas ir hidrosulfatas — $AgHSO_4$, kuris su H_2O duoda normalią druską. Sidabro sulfatas gaunamas tirpinant Ag karštoje konc. sieros rūgštyje

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Sidabro sulfatas, dėl mažo tirpumo, retai tevartojamas.

Sidabro sulfitas — Ag_2SO_3 pasidaro baltų, mažai tirpių miltelių pavidalu, maišant $AgNO_3$ ir sulfitų tirpalus. Nuo šviesos iš pradžių parausta, o pagaliau pajuosta. Virinant vandenyje, skyla:

$$2Ag_2SO_3 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2Ag.$$

Prask. stipriose rūgštyse tirpsta skildamas. Su sulfitais duoda dvigubas $MIAg(SO_3)_2$ druskas.

Sidabro tiosulfatas — $Ag_2S_2O_3$ yra baltos, mažai tirpios nuosėdos; pasidaro veikiant sidabro nitrato tirpalą natrio tiosulfatu. Stiprios, prask. rūgštys suardo $Ag_2S_2O_3$. Net ir H_2O pamažu jį suardo paversdamas Ag_2S. Sidabro tiosulfatas lengvai tirpsta šarminių metalų tiosulfatų tirpaluose, pasidarant įvairios sudėties dviguboms druskoms, pvz. $Na_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3 . H_2O$, $2Na_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3 . 2H_2O$, $3K_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3 . 2H_2O$, $5K_2S_2O_3 . 3Ag_2S_2O_3$. Pirmoji druska yra mažai tirpi, o kitos gerai tirpsta. Tų druskų pasidarymas turi didelės reikšmės fotografijoje, nes jos pasidaro „fiksaže" iš netirpių sidabro halogenidų. Fiksažui negalima vartoti prask. $Na_2S_2O_3$ tirpalo, kad nepasidarytų pirmoji, mažai tirpi druska.

Sidabro sulfidas — Ag_2S pasidaro veikiant sidabro druskas sieros vandeniliu. Tai yra juoda, mažiausiai tirpi sidabro druska. Veikiant sieros garais įkaitintą sidabrą, gaunamas kristalinis sulfidas. Gamtoje randamas taip pat kristalinis sulfidas (argentitas). Ag_2S su konc. šarminių metalų sulfidų tirpalais duoda raudonus, dvigubus sulfidus, pvz. $Na_2S \cdot 3Ag_2S \cdot 2H_2O$, $K_2S \cdot 4Ag_2S \cdot 2H_2O$. Gamtoje taip pat randama dvigubų sidabro sulfidų, pvz. prustitas — $3Ag_2S \cdot As_2S_3$, poliargiritas — $12Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, sidabro bismuto blizgutis $Ag_2S \cdot Bi_2S_3$ ir daug kitų.

Sidabro cianidas — AgCN pasidaro veikiant sidabro druskų tirpalus cianidais. Tai yra vandenyje ir prask. rūgštyse netirpūs, balti milteliai. Amoniake ir karštame kalio karbonato tirpale šiek tiek tirpsta. Gerai tirpsta šarminių metalų cianidų tirpaluose, pasidarant kompleksiniam $Ag(CN)_2^-$ ionui. Dažnai vartojamas kompleksinis $KAg(CN)_2$ tirpsta vandenyje (1 : 4). Jisai pasidaro veikiant sidabru KCN tirpalą oro deguonies įtakoje. Sidabro cianido kompleksas yra patvarus. Jo tirpale yra tiek maža sidabro ionų, kad tokie metalai kaip cinkas nebeišstumia sidabro. $KAg(CN)_2$ vartojamas sidabrinimui, nes iš jo išskirtas elektrolize sidabras tvirtai prikimba prie sidabrinamo daikto.

Sidabro rodanidas — AgCNS pasidaro baltų, varškėtų nuosėdų pavidalu, maišant sidabro druskų ir rodanidų tirpalus. Netirpsta vandenyje, prask. rūgštyse, bet tirpsta rodaniduose, pasidarant kompleksams, pvz. $Ag(CNS)_2^-$, $Ag(CNS)_3^{--}$, $Ag(CNS)_4^{---}$.

Sidabro fosfatas — Ag_3PO_4 pasidaro geltonų nuosėdų pavidalu, maišant sidabro ir ortofosfatų druskų tirpalus. Vandenyje netirpsta, bet tirpsta prask. rūgštyse. Nuo šviesos pajuosta. Vartojamas medicinoje.

Sidabro piro- ir metafosfatai yra balti.

Sidabro acetatas — CH_3COOAg kristalinasi iš Ag_2CO_3 tirpalo šiltoje acto rūgštyje bespalvių, žibančių adatėlių pavidalu. Jo tirpumas 20° temp. yra 1,04 g, 80° temp. — 2,52 g 100 g vandens.

Sidabro junginiai fotografijoje. Šių dienų fotografinės plokštelės ir filmai yra aptraukti želatinos ir koloidinių sidabro halogenidų mišiniu, dažniausiai tai yra AgBr, o kartais ir AgCl. Mišinys esti mažiau jautrus, bet geriau parodo kontrastus. Veikiant šviesai (fotografuojant) suskyla tik nežymus halogenido kiekis ir želatinos sluoksnyje atsiranda tik ultramikroskopu aptinkamos sidabro dalelės. Atskilusių sidabro dalelių kiekis yra proporcingas patekusiam šviesos kiekiui. Tuo būdu susidaro nematomas vaiz-

das. Veikiant tokią plokštelę reduktoriais (ryškintojais), halogenido redukcija vyksta toliau, o anksčiau pasidariusios Ag dalelės veikia katalitiškai kaip palaido sidabro kristalizacijos centrai. Tuo būdu redukcija ir sidabro dalelių pasidarymas vyksta tik fotografuojant apšviestose vietose ir tos vietos pajuosta. Ryškintojais vartojama įvairios organinės medžiagos — hidrochinonas $C_6H_4(OH)_2$, metolas $(C_6H_4 . OH . NH_2 . CH_3)_2 . SO_4$ ir kitos. Pakankamai išryškėjus vaizdui, plokštelė dedama į natrio tiosulfato tirpalą (fiksažas), kuriame ištirpsta nesuskilę sidabro halogenidai ir pasilieka sidabro dalelių sudarytas vaizdas. To vaizdo tamsios vietos yra daugiausia šviesos gavusios plokštelės vietos. Šviesos spindulius leidžia šviesios objekto vietos; vaizde jos gaunamos tamsios (negatyvas). Negatyvą fotografuojant, gaunamas pozityvas. Už negatyvo pastačius kitą plokštelę ir peršvietus, taip pat gaunamas pozityvas, nes negatyvo tamsios vietos nepraleidžia šviesos. Pozityvas yra atvirkščias negatyvas šviesumo prasme, bet tikrasis — fotografuoto daikto prasme. Kai pozityvo jautri šviesai plokštelė turi AgCl, tai susidaręs vaizdas turi negražią, rudą spalvą. Spalva padaroma gražesnė pamerkus plokštelę į aukso druskos tirpalą. Palaidas sidabras yra aktingesnis už auksą ir išstumia auksą iš druskų:

$$3Ag + Au^{+++} = Au + 3Ag^{+}.$$

Auksas atsistoja sidabro vietoje, ir vaizdo spalva pakitėja. Dar gražesnė vaizdo spalva pasidaro nuo platinos druskų.

Iš analizės. Veikiant chloridais paprastąsias, tirpias sidabro druskas, būdinga sidabro ionų reakcija yra baltų, varškėtų, amoniake tirpių AgCl nuosėdų pasidarymas. Visi sidabro junginiai redukuojami duoda palaidą metalą. Svorio analizėje sidabras išskiriamas ir pasveriamas AgCl pavidalu, o elektrolizėje — metalo pavidalu. Tūrio analizėje sidabras nutitruojamas rodanidais arba chloridais.

9. AUKSAS

Auksas dėl mažo aktingumo randamas gamtoje daugiausia palaidas pirminėse kalnų padermėse arba vandens suplautuose smėlio sluoksniuose (antrinis auksas). Pirminėse padermėse auksas randamas gabaliukų arba dulkių pavidalu išbarstytas kvarce arba sulfidų gyslose, kuriose greta palaido aukso yra jo junginių su teluriu ir selenu ($AuTe_2$). Vykstant geologiniams procesams ir irstant pirminėms padermėms, auksas būdavo vandens išplaunamas ir patekdavo kartu su smėlio sąnašomis į upių slėnius ir žemumas. Čia auksas randamas miltelių, gaba-

liukų, o kartais net stambių gabalų pavidalu. Senovėje mokėta gauti aukso tik iš antrinių aukso kilmiaviečių, iš sąnašų, o dabar didžiausi aukso kiekiai gaunami iš pirminio, t. y. kalnų aukso. Tarybų Sąjungoje daug aukso gaunama Lenos ir Jenisejaus upių baseinuose bei Tolimuosiuose Rytuose. Už Tarybų Sąjungos sienų nemažai aukso gaunama Kalifornijoje, Pietinėje Afrikoje ir kitur.

Gavimas. Seniausias auksui gauti būdas yra plovimas, paremtas didesniu aukso lyg. sv. už padermės (smėlio) lyg. svorį. Pilant auksingą smėlį į vandens srovę auksas nusėda arčiau, o smėlys nunešamas toliau. Tuo būdu smulkus auksas sukoncentruojamas smėlyje, o stambesni aukso gabaliukai surenkami. Mašininė aukso gavimo iš klodų technika buvo sukurta XIX amžiaus antrame ketvirtyje rusiškųjų išradėjų Kitajevo, Kokšarovo, Čerepanovo, Anosovo, Porozovo ir kitų darbais. Sukoncentruotas smėlyje smulkus auksas atskiriamas amalgamuojant, nes auksas su gyvsidabriu sudaro amalgamą. Iš amalgamos, nudestiliavus gyvsidabrį, gaunamas auksas. Amalgamavimo trūkumas yra tas, kad labai smulkios aukso dulkės gyvsidabrio nesušlapinamos ir lieka smėlyje.

1850—1890 metų bėgyje auksas buvo gaunamas chloravimo būdu. Veikiant chloru auksingą, drėgną padermę auksas paverčiamas tirpiu chloridu:

$$Au + \frac{3}{2}Cl_2 = AuCl_3.$$

Chloridą redukuojant $FeSO_4$ arba H_2S, gaunamas auksas. Buvo bandoma panaudoti aukso chlorido lakumą. Auksinga padermė kaitinama su NaCl, o išlekiąs aukso chloridas sugaudomas. 1843 m. išrastas cianido būdas išstūmė kitus aukso gavimo būdus. Dirbant cianido būdu, auksinga padermė apipilama 0,1—0,2% kalio ar natrio cianido tirpalu. Veikiant oro deguoniui, auksas virsta kompleksiniu cianidu:

$$2Au + \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 4CN^- = 2Au(CN)_2^- + 2OH^-.$$

Iš kompleksinio cianido auksas išstumiamas cinku. Cinkas virsta tirpiu kompleksiniu cianidu ir netirpiu $Zn(CN)_2$. Iš nusodinto aukso pašalinamas cinkas, veikiant prask. H_2SO_4. Išdžiovinti

aukso milteliai sulydomi su boraksu. Taip gautas auksas visuomet turi sidabro ir kitų metalų priemaišų. Sidabras atskiriamas veikiant konc. H_2SO_4, kartais HNO_3, bet dažniausiai elektrolize. Auksas netirpsta konc. H_2SO_4, o sidabras tirpsta nepriklausomai nuo sidabro kiekio lydinyje. Tačiau esant platinos, dalis sidabro nebeištirpsta sieros rūgštyje. Valyti auksą azoto rūgštimi (apie 60% HNO_3) galima tik tada, kai lydinys turi $\frac{3}{4}$ sidabro ir $\frac{1}{4}$ aukso. Valomą auksą pirma reikia sulydyti su atitinkamu sidabro kiekiu, t. y. padidinti sidabro kiekį.

Valant auksą elektrolize, anodu imamas negrynas auksas, o elektrolitu $HAuCl_4$. Sidabras nusėda AgCl pavidalu, švinas nusodinamas pridėta H_2SO_4 (kaip $PbSO_4$). Iridis, Ru ir Rh nubyra prie anodo, o platina lieka tirpale (iki tam tikros koncentracijos).

Cianidinio metodo autorius yra rusų mokslininkas Petras Romanovičius Bagrationas, kuris smulkiai referavo savo išsamių darbų šioje srityje rezultatus Mokslų Akademijai 1843 m. rugsėjo 15 d., t. y. 24 metus prieš Mak-Arturą ir brolius Forestus (1887—1890), kuriems buržuaziniai technikos istorijos falsifikatoriai nepelnytai priskiria cianidinio proceso išradimą.

Bagrationas pirmasis įrodė, kad auksas, sidabras ir varis tirpsta bazinių cianidų vandeniniuose tirpaluose, ištyrė oro, temperatūros ir metalo paviršiaus ploto įtaką reakcijos eigai.

Savumai. Auksas dėl savo gražios, geltonos spalvos, tąsumo ir patvarumo ore jau iš seniausių laikų vadinamas metalų „karaliumi“. Aukso lyg. sv. 19,3, kietumas 2,5 — 3, lyd. temp. 1063°, vir. temp. apie 2600°. Jo elektrinis laidumas sudaro 67%, o šilimos laidumas 70% sidabro laidumo. Sulydytas auksas žymiai sublimuojasi, todėl ilgesnį laiką lydant platinos-aukso lydinius išlekia visas auksas. Su Pt, Pd, Ag ir Cu auksas gamina lydinius bet kurios sudėties. Ir sausame ir drėgname ore auksas nekitėja. Aplamai auksas yra labai atsparus chemiškiems poveikiams. Atskiros rūgštys, nesant pridėtų stiprių oksidintojų, aukso netirpina. Tačiau druskos ir azoto rūgščių mišinys (3 : 1) lengvai tirpina auksą. Palaidas chloras ir cianidai

oro deguonies įtakoje taip pat veikia auksą. Palaidi metalai, lygiai kaip ir kiti reduktoriai, redukuoja aukso junginius iki palaido metalo. Vykstant redukcijai lengvai gaunami įvairių spalvų koloidinio aukso tirpalai.

Vartojimas. Didžiausi aukso kiekiai suvartojami papuošalams gaminti. Tam reikalui grynas auksas yra per daug minkštas, tai vartojami jo lydiniai su variu ir su sidabru. Aukso kiekis tokiuose lydiniuose žymimas tūkstantinėmis dalimis arba k a r a t a i s. 24 karatai reiškia gryną auksą, o pvz. 18-os karatų lydinys reiškia 18-ką svorio dalių gryno aukso 24-iose dalyse lydinio, t. y. 750 dalių aukso 1000-je svorio dalių lydinio; 14 karatų auksas reiškia 14 aukso svorio dalių 24 svorio dalyse lydinio arba 585 tūkstantyje lydinio. Nemaži aukso kiekiai suvartojami vario ir kitų metalų bei jų lydinių auksinimui. Dabartiniu metu žymūs aukso kiekiai suvartojami dantų technikoje „karūnėlėms" ir „tiltams" daryti, taip pat ir chemiškiems indams gaminti.

Iš aukso junginių dažniausiai vartojamas $HAuCl_4 . 4H_2O$, neteisingai vadinamas aukso chloridu. Jis vartojamas auksinimui, stiklui bei porcelianui dažyti, fotografijoje ir net medicinoje. „Aukso chlorido" vietoje dažnai vartojama natrio druska, vadinamoji aukso druska — $NaAuCl_4 . 2H_2O$. Gražus, raudonas (rubino) stiklas yra nudažytas koloidiniu auksu. Tasai stiklas gaunamas dedant aukso druskų į sulydytą stiklo masę. Iš pradžių pasidaro bespalvis arba gelsvas bei žalsvas stiklas, bet pakartotinai pakaitintas stiklas tampa raudonas, nes aukso dalelės sustambėja. Ilgai pakaitintas stiklas, priklausomai nuo dalelių stambumo, nusidažo įvairiom spalvom.

Kapitalistiniuose kraštuose pusė aukso produkcijos buvo sukraunama emisijos bankuose banknotams padengti. Seniau beveik visos valstybės kaldavo auksines monetas, kurių sudėtyje būdavo apie 90% aukso ir 10% sidabro. Aplamai, kapitalistiniame ūkyje medžiaginės vertybės matu buvo vartojamas auksas, nors jo kaina ir pirkimo pajėgumas svyruodavo. Aukso produkcijos padidėjimas numušdavo jo pirkimo galią, bet tatai sukeldavo prekių pabrangimą aukso atžvilgiu ir tuo pačiu pakeldavo aukso gamybos kainą. Visa tai veikdavo kaip automatinis aukso pirkimo vertės reguliatorius; manant, kad nebus atrasti didžiuliai aukso klodai arba, kad nebus rasti pigūs jo gavimo būdai, numušantieji aukso vertę, nesant didesnio jo pareikalavimo.

Metinė aukso gamyba pasaulyje svyruoja, pvz. 1800-aiš metais pagaminta 17 784 kg aukso, 1901 m. — 392 705 kg, 1912 m. — 701 370 kg 1911—1915 m. kasmet vidutiniškai gauta po 691 409 kg aukso.

Junginiai. Elektrochemiñis aukso valentingumas junginiuose yra plius 3 arba plius 1. Aplamai, trivalenčio aukso junginiai yra patvaresni negu vienvalenčio. Visi aukso junginiai, veikiant reduktoriams arba kaitinant, lengvai skyla išskirdami palaidą auksą. Vienvalenčio aukso paprastieji junginiai, galima sakyti, neegzistuoja tirpaluose, nes jie tučtuojau virsta trivalenčio aukso junginiais, atpalaiduodami palaidą auksą. Kompleksiniai aukso (I) junginiai yra, palyginti, patvarūs. Trivalenčio aukso junginiai taip pat lengvai sudaro kompleksus. Paprastieji aukso (III) junginiai gryname vandenyje yra taip pat nepatvarūs.

Yra žinomi t a r i a m i e j i dvivalenčio aukso junginiai, pvz. $AuCl_2$, AuO, $AuSO_4$ ir kiti, bet atrodo, kad į tuos junginius reikia žiūrėti, kaip į dvigubus vien- ir trivalenčio aukso junginius.

Aukso oksidas — Au_2O pasidaro veikiant šarmais aukso (III) druskų tirpalus, redukuotus sieros dioksidu 0° temp. Tai yra pilkai violetinė, netirpi medžiaga. Šarmuose tirpsta kaip koloidas, 250° temp. suskyla į elementus.

Aukso rūgštis — H_3AuO_3 pasidaro šildant $AuCl_3$ su magnio oksidu. Tai yra vandenyje ir prask. rūgštyse netirpi, bet šarmuose tirpi medžiaga. Laikoma ant fosforo pentoksido, virsta metarūgštimi:

$$H_3AuO_3 = AuO \cdot OH + H_2O.$$

Metarūgštis duoda su šarmais auritus, pvz. su KOH pasidaro geltonos, tirpios $AuO \cdot OK \cdot 3H_2O$ adatėlės.

Atsargiai šildant H_3AuO_3 pasidaro negrynas Au_2O_3.

Aukso chloridai. Aukso m o n o c h l o r i d a s — AuCl, pasidaro kaitinant $AuCl_3$ 180° temp. Tai yra geltoni, netirpūs milteliai. Aukštesnėje temperatūroje arba nuo karšto vandens jis skyla taip:

$$3AuCl = AuCl_3 + 2Au.$$

A u k s o t r i c h l o r i d a s pasidaro kaitinant auksą (300° temp.) chloro srovėje. Jisai chloro srovėje sublimuojasi ir nusėda raudonų adatėlių pavidalu, lyg. sv. 3,9:

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3 + 56{,}6 \text{ kkal.}$$

$AuCl_3$ lengvai atskelia chlorą. Jo chloro spaudimas 251° temperatūroj siekia 1 at. Padidintame Cl_2 spaudime $AuCl_3$ lydosi 288° temperatūroje. Tirpdamas vandenyje virsta kompleksine rūgštimi ir nusidažo raudonai ruda spalva:

$$AuCl_3 + H_2O = H_2[AuCl_3O].$$

Yra žinoma netirpi sidabro druska — Ag_2AuCl_3O. Trichloro-oksiaukso rūgšties tirpalą rūgštinant HCl, pasidaro geltona tetra-chloro-aukso rūgštis:

$$H_2AuCl_3O + HCl = HAuCl_4 + H_2O.$$

Toji rūgštis pasidaro garinant aukso tirpalą azoto ir druskos rūgščių mišinyje:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = HAuCl_4 + NO + 2H_2O.$$

Tai yra higroskopinė, gelsva medžiaga. Jos kristalų sudėtis yra $HAuCl_4 . 4H_2O$. Yra žinoma ir vartojama visa eilė tos rūgšties druskų, pvz. $KAuCl_4 . 2H_2O$, $NaAuCl_4 . 2H_2O$, NH_4AuCl_4 ir t. t. Fotografijoje vartojama „aukso druska" yra tai $NaAuCl_4$, kuri tirpsta vandenyje ir eteryje, o kalio druska eteryje netirpsta.

Aukso jodidas — AuJ pasidaro tiesiog iš elementų arba maišant kalio jodido ir $AuCl_3$ tirpalus (palygink CuJ):

$$AuCl_3 + 3KJ = AuJ + J_2 + 3KCl.$$

Tatai yra gelsva, nepatvari medžiaga.

Aukso cianidai. Kompleksinis kalio aukso (I) cianidas — $KAu(CN)_2$ pasidaro tirpstant auksui KCN tirpale ir veikiant oro deguoniui. Šildant druską iki 50° su HCl, gaunamas paprastas cianidas:

$$KAu(CN)_2 + HCl = AuCN + KCl + HCN.$$

AuCN nuo vandens ir nuo prask. rūgščių neskyla. Su cianidais, $Na_2S_2O_3$, šarmais ir NH_3 duoda dvigubas druskas. Dvigubi cianidai turi didelės reikšmės auksui gauti.

Sumaišius $AuCl_3$ ir KCN tirpalus, nuosėdų nepasidaro, bet garinant, išsikristalina bespalvės $KAu(CN)_4 . 1\frac{1}{2}H_2O$ plokštelės.

Kaitinant iki 200° temp., atskyla vanduo, o dar aukštesnėje temperatūroje atskyla cianas ir pasidaro $KAu(CN)_2$.

$Au(CN)_3 . 3H_2O$ gaunamas garinant stipria rūgštimi parūgštintus kompleksinių aukso cianidų tirpalus virš H_2SO_4.

Aukso (III) nitratas ir sulfatas egzistuoja tik tų rūgščių koncentruotuose tirpaluose. Tirpalus skiedžiant, vyksta hidrolizė ir išsiskiria aukso rūgštis.

Dvigubi aukso (I) sulfitai ir tiosulfatai. Lašinant aukso chlorido tirpalą į tiosulfatų ar sulfitų tirpalus, pasidaro atitinkami dvigubi junginiai, pvz. $Na_3[Au(S_2O_3)_2] . \frac{1}{2}H_2O$, $K_3[Au(SO_3)_2] . H_2O$. Tie kompleksai yra tiek patvarūs, kad nerodo paprastųjų aukso reakcijų.

Aukso sulfidai. Leidžiant H_2S į $KAu(CN)_2$ tirpalą ir po to dedant HCl, išsiskiria pilkas arba rudas, netirpus prask. rūgštyse Au_2S. Jis lengvai virsta koloidu, ypač esant H_2S. Stiprūs oksidintojai jį suardo. Tirpsta šarminių metalų sulfidų tirpaluose pasidarant AuS^- arba AuS_2^{---} ionams. Tas druskas suardo rūgštys:

$$2AuS^- + 2H^+ = Au_2S + H_2S.$$

Leidžiant H_2S į šaltą $AuCl_3$ tirpalą, išsiskiria AuS sudėties medžiaga. Tatai yra turbūt Au_2S ir Au_2S_3 dvigubas junginys.

Veikiant H_2S sausus tetrachloro auratus žemose temperatūrose (—10°) pasidaro Au_2S_3. Tatai yra juodi, amorfiniai milteliai, skylantieji 200° temp. Vanduo taip pat skaido Au_2S_3.

Iš analizės. Auksas identifikuojamas redukuojant jo druskas iki palaido metalo. Redukuojant praskiestus aukso druskų tirpalus ($FeSO_4$,$SnCl_2$), gaunami spalvoti koloidinio aukso tirpalai. Savo spalva pasižymi $Sn(OH)_4$ ir Au adsorbcijos produktas (aukso purpuras), gaunamas redukuojant alavo dichloridu. Kiekybiškai nustatant auksą, jis redukuojamas iki metalo ir pasveriamas. Taip nustatomi net mažiausi aukso kiekiai.

V. ANTROJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Šią grupę sudaro 9 elementai, suskirstyti į dvi pagrupes — pagrindinę ir šalutinę. Pagrindinės pagrupės pirmieji du elementai, berilis ir magnis, savo savumais skiriasi nuo kitų 4-ių tos pagrupės elementų — kalcio, stroncio, bario ir radžio, kurie sudaro žemės šarminių metalų šeimą. Tiesa, radis, dėl jo retumo, paprastai nepriskiriamas tai šeimai. Šalutinę, arba cinko, pagrupę sudaro cinkas, kadmis ir gyvsidabris. Tuo būdu antrosios grupės elementai, suskirstyti pagal jų savumus, sudaro šią schemą:

4. Be(9,02) berilis 12. Mg(24,32) magnis	
20. Ca(40,08) kalcis 38. Sr(87,63) stroncis 56. Ba(137,4) baris 88. Ra(226) radis	30. Zn(65,38) cinkas 48. Cd(112,4) kadmis 80. Hg(200,6) gyvsidabris.

Pagrindinės ir šalutinės pagrupės elementų savumai čia mažiau skirtingi negu pirmoje grupėje. Be to, Be ir Mg yra lyg ir tiltas tarp abiejų pagrupių, nes vieni tų elementų junginių savumai yra panašesni į žemės šarminių metalų, o kiti — į šalutinės pagrupės metalų savumus.

Kalcis, stroncis, baris ir radis, tiesiogiai sekdami po šarminių metalų, sudaro stiprių elektroteigiamų žemės šarminių metalų šeimą. Aplamai, jie yra vis tik mažiau elektroteigiami už šarminius metalus. Cinko, kadmio ir gyvsidabrio pagrupės santykiauja su žemės šarminių metalų šeima taip, kaip vario pagrupė su šarminiais metalais. Cinko pagrupės metalai yra, aplamai, daugiau elektroteigiami už vario pagrupės atitinkamus metalus.

Berilis ir magnis yra tarpiniai elementai tarp žemės šarminių metalų šeimos ir cinko pagrupės ir jų vaidmuo yra panašus į vandenilio vaidmenį pirmoje grupėje. Magnis yra daugiau elektroteigiamas negu berilis, t. y. metališkumas didėja su atominiu numeriu, kaip žemės šarminiuose metaluose, o ne kaip cinko pagrupėje. Be ir Mg junginių savumai turi panašumo ir į cinko pagrupės metalų savumus. Antrosios grupės elementams būdingas valentingumas yra plius du, tik Hg esti ne tik dvivalentis, bet ir vienvalentis.

Berilis ir magnis. Tasai faktas, kad berilis periodinėje sistemoje yra vienoje eilėje tarp ličio ir boro, o magnis kitoje — tarp natrio ir aliuminio, nulemia didesnį magnio metališkumą negu berilio. Tatai išryškėja daugelyje tų elementų junginių. Berilio hidroksidas yra amfoterinis ir lengvai tirpsta rūgštyse ir šarmuose, o $Mg(OH)_2$ tirpsta rūgštyse, bet netirpsta šarmuose. Palaidas magnis lengviau jungiasi su deguoniu ir lengviau skaido vandenį negu berilis. Berilį galima gauti redukuojant jo oksidą magniu. Abu metalai lengvai tirpsta rūgštyse, tik berilis sunkiai tirpsta azoto rūgštyje, bet tirpsta šarmuose; čia išryškėja berilio panašumas į aliuminį. Berilio ir magnio svarbiausi savumų rodikliai duoti 21-je lent.

21 lent.

Ženklas	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Spec. šil.	Atomo radijusas	Iono radijusas
Be	1,86	1285°	2970°	0,540	1,05Å	0,34Å
Mg	1,74	650°	1100°	0,242	1,62Å	0,78Å

Berilio ir magnio oksidai pasidaro degant metalams ore arba kaitinant jų deguoninių rūgščių druskas, kaip karbonatus, nitratus, sulfatus ir t. t. Kaitintas BeO sunkiai betirpsta rūgštyse, panašiai kaip Al_2O_3.

Žemės šarminiai metalai. Tų metalų panašumas nulemia tai, kad ir jų mineralai dažnai gamtoje randami drauge. Tik radis, būdamas radioaktingo urano skilimo padarinys, randamas urano

mineraluose. Ca, Sr ir Ba gaunami jų sausų halogenidų elektrolize. Svarbiausi žemės šarminių metalų savumų rodikliai duoti 22 lent.

22 lent.

Ženklas	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Spec. šil.	Atomo radijusas	Iono radijusas	Norm. potencial. (apskaič.)	Nudažo liepsną
					Å	Å		
Ca	1,54	845°	1439°	0,268	1,97Å	1,06Å	—2,83v.	rausvai
Sr	2,60	757°	1366°		2,13 „	1,27 „	—2,87 „	raudonai
Ba	3,74	710°	1696°	0,068	2,17 „	1,43 „	—2,92 „	žaliai
Ra	apie 6	apie 700°						

Ca, Sr ir Ba yra balti metalai, žymiai patvaresni ore už šarminius metalus. Vandenį skaido jie taip pat lėčiau negu šarminiai metalai. Kalcio metališkas aktingumas beveik prilygsta ličio aktingumui. Aktingumas žemės šarminiuose metaluose didėja su atominiu numeriu (palygink IV sk., I psk.). Tų metalų hidroksidai, karbonatai ir nitratai lengviau skyla termiškai negu šarminių metalų atitinkami junginiai. Jų karbonatai netirpsta vandenyje, hidroksidai nedaug tetirpsta, bet vis tiek turi stiprių šarmų savumų. Hidroksidų tirpumas vandenyje didėja, o sulfatų — mažėja su atominiu numeriu. Žemės šarminiai, kaip ir šarminiai metalai, dažo liepsną būdingomis spalvomis.

Cinko pagrupė. Zn, Cd ir Hg (savumai) taip santykiauja su žemės šarminiais metalais, kaip vario pagrupė su šarminiais metalais. Bet cinko pagrupė yra panašesnė į žemės šarminius metalus negu vario pagrupė į šarminius metalus. Svarbesni tų metalų savumų rodikliai duoti 23 lent.

23 lent.

Ženklas	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Atomo radijusas	Iono radijusas
				Å	Å
Zn	7,14	419,4°	905,7°	1,33Å	0,83Å
Cd	8,64	320,9°	767°	1,49 „	1,03 „
Hg	13,595	—38,87°	356,95°	1,49 „	1,12 „

Zn ir Cd esti beveik tiktai dvivalenčiai, o Hg duoda ir vienvalenčio metalo junginių, tačiau tie junginiai yra visuomet polimerinti, todėl Hg juose reikia laikyti formaliai dvivalenčiu (—Hg—Hg—), o tik elektrocheminiai vienvalenčiu.

Kadmis ir cinkas turi nemaža panašumo į magnį. Tie trys metalai gamina izomorfinius sulfatus. Dvigubos jų druskos yra taip pat panašios. Zn, Cd ir Hg metališkumas mažėja didėjant atominiam numeriui.

2. BERILIS

Palaidas berilis pirmą kartą buvo gautas apie 1827 m., kaitinant berilio chloridą su metaliniu kaliu. Berilio oksidas buvo žinomas jau nuo 1797 m. Ilgą laiką buvo neaišku, ar berilis yra tri- ar dvivalentis, t. y. buvo nežinoma, ar jo atominis svoris yra apie 9 ar apie 13,5. Tą klausimą galutinai išsprendė Mendeliejevas, įrodęs, kad periodinėj elementų sistemoj nėra vietos elementui su atominiu svoriu 13,5. Tuo būdu berilis pateko į antrąją periodinės sistemos grupę, tapdamas pereinamu, tarpiniu elementu tarp žemės šarminių metalų ir aliuminio. Berilio savumai kaip tik ir atitinka jo padėtį sistemoje.

Berilis gamtoje. Berilio mineralai nėra gausūs. Tatai yra daugiausia berilio silikatai ir aliuminatai, kurių gražesni pavyzdžiai laikomi brangakmeniais. Svarbiausias berilio mineralas yra b e r i l a s — $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Tame minerale Al_2O_3 dalis esti pakeista Fe_2O_3 arba Cr_2O_3 (izumrudas, smaragdas, akvamarinas). Iš retesnių berilio mineralų paminėtini c h r i z o b e r i l a s — $Be(AlO_2)_2$, kurio viena atmaina vadinama a l e k s a n d r i t u; f e n a k i t a s — Be_2SiO_4 ir kiti. Berilio mineralai randami Urale, Užbaikalėje, Kanadoj, Ceilone ir kitur.

Gavimas. Palaido berilio gavimas yra sunkus ir sudėtingas. Elektrolizės tiesiogiai pritaikyti negalima, nes sulydyti berilio halogenidai yra neelektrolitai. Be to, aukštesnėje temperatūroje halogenidai yra lakūs. Elektrolizinant vandeninius berilio druskų tirpalus, berilis lengvai oksidinasi virsdamas hidroksidu. Dėl tų priežasčių elektrolizina sulydytus dvigubus fluoridus arba jų mišinius, pvz. $NaF \cdot BeF_2$, $2BeO \cdot 5BeF_2 + NaF$ ir t. t. Elektrolitinis berilis užterštas geležimi, anglimi ir kitom priemaišom. Berilio valymo būdai priklauso nuo priemaišų.

Savumai. Metalinis berilis yra kietas, trapus, plieno pilkumo metalas, lyg. sv. 1,84, lyd. temp. 1285°. Raudonoje kaitroje Be tempiasi ir kalasi, bet greitai oksidinasi. Berilio elektrinis laidumas yra 12 kartų mažesnis už vario laidumą. Kaitinami ore berilio milteliai užsidega panašiai kaip magnis; metalo gabalas neužsidega, bet tik pasidengia oksido sluoksniu. Berilio milteliai kambario temperatūroje tik iš lėto skaido vandenį, nes metalo paviršius pasidengia mažai tirpiu hidroksidu. Metalo gabalas neskaido vandens net raudonai įkaitęs. Įkaitintas berilis reaguoja su halogenais (BeX_2), siera (BeS) ir azotu (Be_3N_2). Konc. HNO_3 berilio beveik neveikia, nes pasidaro BeO plėvelė. Iš kitų rūgščių berilis išstumia vandenilį. Pažymėtina, kad berilis tirpsta vandeniniuose šarmų tirpaluose virsdamas beriliatu:

$$Be + 2KOH = K_2BeO_2 + H_2.$$

Vartojimas. Palaidas berilis vartojamas metalurgijoj, kaip reduktorius. Pridėtas prie lydomų metalų Be atima ne tik deguonį, t. y. redukuoja ištirpusius oksidus, bet taip pat atima azotą, sierą ir fosforą. Berilio nedideli kiekiai labai pagerina lydinių kokybę. Berilio lydiniai su magniu ir aliuminiu pasižymi lengvumu ir patvarumu. Jie yra labai branginami lėktuvų statyboje. 0,01—0,03% berilio padidina vario elektrinį laidumą, o 6% berilio padaro varį kietą kaip plieną ir labai atsparų cheminiam ir mechaniniam poveikiui. Grynas berilis vartojamas Rentgeno vamzdžiams gaminti, nes jisai praleidžia Rentgeno spindulius 17 kartų geriau už aliuminį.

Berilio junginiai. Berilis duoda bespalvį, dvivalentį, saldaus skonio joną. Berilio oksidas — BeO, kaip ir atitinkamas hidroksidas — $Be(OH)_2$, yra amfoterinės medžiagos su stipriau išreikštais šarminiais negu rūgštiniais savumais. Berilio druskos daugumoje gerai tirpsta vandenyje ir yra stipriai hidrolizuotos. Chloridas ir nitratas tirpsta ir organiniuose tirpikliuose, be to, jie yra higroskopiniai. Dauguma berilio druskų kristalinasi su vandeniu. Yra žinomi ir kompleksiniai berilio junginiai, pvz., fluoridai, karbonatai, oksalatai, amoniakatai ir t. t.

Berilio karbidai ir nitridas. Kaitinant BeO ir anglies mišinį aukštoje temp., pasidaro Be_2C. Tatai yra labai kieta, rausva medžiaga. Rūgštys, šarmai ir net vanduo iš lėto skaido Be_2C, atsipalaiduojant metanui:

$$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + CH_4.$$

Leidžiant sausą acetileną — C_2H_2 į įkaitintus berilio miltelius, pasidaro BeC_2. Tai yra tamsios spalvos medžiaga, reaguojanti su vandeniu ir prask. rūgštimis, atsipalaiduojant acetilenui:

$$BeC_2 + 2HCl = BeCl_2 + C_2H_2.$$

Reakcijos rodo, kad berilio karbidai yra metano ir acetileno druskos.

Kaitinant berilį (1000°) azoto arba amoniako srovėje, pasidaro Be_3N_2. Tai yra labai kietą, ore patvari, pilka medžiaga. Vanduo, rūgštys ir šarmai skaido nitridą:

$$Be_3N_2 + 6NaOH = 3Na_2BeO_2 + 2NH_3.$$

Berilio oksidas — BeO pasidaro degant berilio milteliams ore, kaitinant hidroksidą ir kai kurias druskas:

$$2Be + O_2 = 2BeO + 268 \text{ kkal};$$
$$Be(OH)_2 = BeO + H_2O;$$
$$Be(NO_3)_2 = BeO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

Tatai yra balti, lengvi milteliai, lydosi 2525° temperatūroje. Naujai pagamintas oksidas labai mažai tetirpsta vandenyje, bet lengvai ištirpsta prask. rūgštyse, šarmuose ir amonio karbonate:

$$BeO + 2HCl = BeCl_2 + H_2O;$$
$$BeO + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2O.$$

Kaitinto oksido tirpumas labai sumažėja, bet ir tuomet jis tirpsta HF, sulydytame kriolite arba $KHSO_4$:

$$BeO + 2KHSO_4 = BeSO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Berilio oksidas vartojamas katalizatoriumi, ypač gaminant esterius. Be to, jisai dedamas į porcelianą, nes padidina jo tvirtumą ir atsparumą staigiems temperatūros kitimams.

Berilio hidroksidas — $Be(OH)_2$ nusėda veikiant šarmais, amoniaku arba amonio sulfidu berilio druskų tirpalus. Tai yra baltos, želatinos išvaizdos, nepastovios sudėties $[Be(OH)_2 . xH_2O]$

nuosėdos. Vandenyje mažai tetirpsta, bet šviežiai pagamintas lengvai tirpsta šarmuose ir rūgštyse (amfoterinis):

$$H_2BeO_2 + 2NaOH = Na_2BeO_2 + 2H_2O.$$

Berilio hidroksidas nenusėda esant tirpale organinių junginių, turinčių hidroksilo grupių, kaip vynuogių, citrinos rūgštys, cukrus, glicerinas ir pan.

Beriliatai pasidaro tirpstant berilio oksidui ar hidroksidui šarmuose arba veikiant šarmų pertekliumi berilio druskų tirpalus. Šarminių metalų beriliatai stipriai hidrolizinasi, todėl juos galima išskirti tik iš alkoholinių tirpalų.

Berilio karbonatai. Veikiant tirpiais karbonatais berilio druskų tirpalus, priklausomai nuo temperatūros ir koncentracijos, pasidaro įvairių bazinių karbonatų, pvz. $BeCO_3 . 3Be(OH)_2$, $BeCO_3 . 5Be(OH)_2 . 3H_2O$ ir kitokių. Ilgai leidžiant CO_2 į vandenyje plakamus bazinius karbonatus, pasidaro $BeCO_3 . 4H_2O$. Berilio karbonatai vandenyje netirpsta, bet tirpsta amonio ir šarminių metalų karbonatų tirpaluose, pasidarant dviguboms $M_2^ICO_3 . BeCO_3$ druskoms.

Berilio halogenidai gaunami kaitinant palaidą metalą halogenų srovėje arba tirpinant oksidą ar hidroksidą atitinkamoje halogeno vandenilio rūgštyje. Tatai yra baltos, kristalinės, higroskopinės druskos.

Berilio fluoridas — BeF_2 su šarminių metalų ir amonio fluoridu lengvai sudaro kompleksinius $M_2^I BeF_4$ ir $M^I BeF_3$ tipų junginius.

Berilio chloridas — $BeCl_2$ lydosi 416° temp. Kaitinamas ore skyla, o kaitinamas HCl srovėje, sublimuojasi. Iš vandens kristalinasi $BeCl_2 . 4H_2O$ pavidalu, tirpsta organiniuose tirpikliuose. Berilio chlorido savumai yra panašūs į metaloidų, bet ne į metalų halogenidus.

Berilio nitratas — $Be(NO_3)_2 . 3H_2O$ pasidaro reaguojant berilio sulfatui su $Ba(NO_3)_2$:

$$BeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Be(NO_3)_2 + BaSO_4.$$

Berilio nitratas yra labai higroskopinis, šildomas netenka kristalizacinio vandens ir virš 100° temp. skyla, virsdamas bazine $Be(NO_3)_2 . Be(OH)_2 . 2H_2O$ druska; arti 200° temp. visiškai at-

skyla azoto rūgštis ir lieka berilio oksidas. Berilio nitratas dedamas (apie 1%) prie torio druskų, gaminant kaitinimo tinklelius žibalinėms lemponis.

Berilio sulfatas — $BeSO_4$ gaunamas šildant BeO konc. sieros rūgštyje. Iš vandens kristalinasi $BeSO_4 . 4H_2O$ pavidalu. Su sulfatais jis gamina dvigubas $M_2SO_4 . BeSO_4 . xH_2O$ druskas.

Berilio fosfatai. Veikiant berilio druskų tirpalus Na_2HPO_4 pertekliumi, išsiskiria $Be_3(PO_4)_2 . nH_2O$ nuosėdos. Berilio amonio fosfatas — $BeNH_4PO_4 . nH_2O$ taip pat mažai tetirpsta, o kaitinant virsta pirofosfatu — $Be_2P_2O_7$.

Iš analizės. Analizinėje chemijoje svarbūs tie berilio savumai, kurie įgalina jį atskirti nuo geležies ir aliuminio. Kadangi analiziniu atžvilgiu berilis mažai tesiskiria nuo Al ir Fe, tai pilnai jis atskiriamas ne iš karto. Kiekybiškai berilis nustatomas pesveriant jį BeO arba $Be_2P_2O_7$ pavidalu.

3. MAGNIS

Palaidas magnis gamtoje nerandamas, bet jo junginiai yra gana paplitę. Skaičiuojama, kad magnis sudaro apie 2,5% žemės plutos.

Ilgus laikus magnio junginiai buvo painiojami su kalcio junginiais. Magnio sulfatas (karčioji druska) buvo pradėta vartoti 17-jo šimtm. pabaigoje, o magnio oksidas, kaip atskira medžiaga, buvo pažintas 18-jo šimtm. pradžioje. Galutinai magnio junginiai pradėti skirti nuo kalcio junginių 1755 m.

Gamtoje randama nemažai beveik gryno $MgCO_3$, vadinamojo magnezito. Dar didesni magnio kiekiai randami dvigubo karbonato $CaCO_3 . MgCO_3$, arba dolomito, pavidalu. Lietuvos TSR taip pat randami dolomitai ir daugiau ar mažiau dolomitizuotas $CaCO_3$. Be to, magnis randamas silikatų ir kitokių druskų pavidalu. Nedideli magnio kiekiai yra vandenyje ištirpusio $Mg(HCO_3)_2$ pavidalu.

Be magnezito ir dolomito randama gamtoje dar visa eilė paprastųjų ir dvigubų magnio druskų, pvz. kizeritas — $MgSO_4 . H_2O$, epsomitas — $MgSO_4 . 7H_2O$, karnalitas — $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$, kainitas — $MgSO_4 . KCl . 6H_2O$. Didelės reikšmės turi magnio silikatai: ortosilikatas, arba olivinas — Mg_2SiO_4 ir metasilikatas, arba augitas — $MgSiO_3$.

Atmosferos poveikiu olivinas ir augitas virsta serpentinu — $H_4Mg_3Si_2O_9$ ir talku — $H_2Mg_3(SiO_3)_4$:

$$2Mg_2SiO_4 + 2H_2O + CO_2 = H_4Mg_3Si_2O_9 + MgCO_3;$$
$$4MgSiO_3 + H_2O + CO_2 = H_2Mg_3(SiO_3)_4 + MgCO_3.$$

Pluoštinės struktūros serpentino atmainos vadinamos asbestu, nors paprastasis asbestas yra dvigubas Ca ir Mg silikatas — $CaSiO_3 . 3MgSiO_3$. Aplamai, gamtoje esantieji magnio kaip ir kitų metalų silikatai esti mišrūs ir čia paduotos formulės tik apytikriai išreiškia jų sudėtį.

Gavimas. Magnis gaunamas elektrolizinant sulydytą karnalitą arba atitinkamai sudarytą dirbtinį druskų mišinį. Karnalito lydymosi temperatūrai pažeminti pridedama $NaCl, CaF_2$ ir kitų druskų. Elektrolizė atliekama geležiniuose tigliuose. Patsai tiglius imamas katodu, o anglis — anodu. Vienai tonai magnio suvartojama 20000 kWh elektros energijos.

Pastaruoju metu daromi sėkmingi bandymai magniui gauti elektrotermiškai. MgO redukuojamas koksu 2000° temperatūroje elektros krosnyje. Atsipalaidavę magnio garai sukondensuojami vandenilio atmosferoje. Magnis valomas destiliuojant vakuume.

Savumai. Magnis yra sidabro baltumo metalas. Ore jis greitai apsidengia oksido plėvele ir tampa blausus. Jis yra vidutinio kietumo, tąsus, duodasi ištempiamas į vielą ir išplojamas į ploną skardą. Magnio savumai labai pakitėja net ir nuo mažo priemaišų kiekio. Jo elektrinis laidumas sudaro $\frac{9}{25}$ vario arba $\frac{12}{19}$ aliuminio laidumo, o šilimos laidumas sudaro $\frac{5}{13}$ vario arba $\frac{7}{9}$ aliuminio laidumo. Šaltą vandenį magnis labai pamažu teskaido, karštą — žymiai greičiau. Aukštesnėje temperatūroje magnis reaguoja ir su alkoholiu. Rūgštyse magnis tirpsta labai energingai. Magnio amalgama greitai skaido vandenį. Ore padegti magnio milteliai ar plona juostelė dega akinančia liepsna, skleidžiančia daug fotochemiškai veiklių spindulių. Drėgno chloro dujose magnis savaime užsidega. Aukštoj temperatūroj magnis jungiasi su azotu (Mg_3N_2). Degant magniui oro nepritekliuje

greta MgO pasidaro nitrido. Iš daugelio junginių magnis atima metaloidus; dėl tos priežasties ore padegtas magnis dega ir CO_2 atmosferoje ir atima deguonį iš anglies. Magnis jungiasi su organiniais jodo junginiais, gamindamas magnio alkiljodidus:

$$Mg + CH_3J = Mg\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}.$$

Magnis gamina lydinius su daugeliu metalų, bet jo lydiniai yra labai trapūs.

Vartojimas. Dideli magnio kiekiai suvartojami lydiniams gaminti, nes magnio lydiniai, ypač su aliuminiu, pasižymi savo lengvumu, tvirtumu ir yra ore, palyginti, patvarūs. Diuraliuminis yra lėktuvų ir automašinų statyboje plačiai vartojamas lydinys, jo didžiąją dalį sudaro Al su Mg, Cu, Mn ir Si priemaišomis. Magnalis turi 10—30% magnio, lyg. sv. 2,5—2. Elektronas turi apie 90% magnio, o likusią dalį sudaro Al, Zn, Cu, Mn ir kartais silicis. Aplamai, magnio lydiniai yra patvarūs ore, nes juos saugo pasidariusi MgO plėvelė. Ilgesnis kontaktas su vandeniu juos ardo. Lydinys 2% Mn ir 98% Mg yra ir vandeniui atsparus. Dėl degančio magnio skleidžiamos šviesos gausumo magnis vartojamas raketų gamyboje ir fotografuojant. Tam tikslui magnio milteliai sumaišomi su $KClO_3$ arba KNO_3. Magnio miltelių mišinys su deguonį atskeliančiom medžiagom momentaliai sudega. Magnis iš ištirpusių skystame metale sulfidų ir oksidų atima sierą bei deguonį ir todėl vartojamas metalurgijoj deguoniui ir sierai atimti. Magnio organiniai junginiai vartojami organinėms sintezėms. Iš kitų magnio junginių dažnai vartojami oksidas, karbonatas, chloridas ir sulfatas. Iš magnio mineralų plačiai vartojami asbestas ir talkas.

Magnio junginiai. Junginiuose magnis esti dvivalenčio, bespalvio iono pavidalu. Magnio hidroksidas, karbonatas, fosfatas ir silikatas netirpsta vandenyje, bet tirpsta rūgštyse; kitos magnio druskos yra tirpios.

Magnio oksidas — MgO pasidaro magniui degant ore arba kaitinant magnio deguoninių rūgščių druskas vandens garų įtakoje. MgO yra balti, purūs, lengvi, sunkiai lydomi milteliai. Gamtoj randami kubinės sistemos MgO kristalai (periklazas),

kietumas 6, lyg. sv. 3,7. MgO milteliai paverčiami kristalais kaitinant HCl srovėj. Kristalinis magnio oksidas sunkiai bereaguoja su rūgštimis, o amorfinis — lengvai tirpsta rūgštyse ir net su vandeniu iš lėto gamina hidroksidą. MgO vartojamas ugniai atsparioms medžiagoms, magnio cementui gaminti ir medicinoje. Pramonėje oksidą gamina veikdami chloridą perkaitintais garais:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Magnio hidroksidas — $Mg(OH)_2$ gaunamas veikiant vandeniu smulkų MgO arba veikiant šarmais magnio druskų tirpalus:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 + 7{,}3 \text{ kkal.};$$
$$Mg^{++} + 2OH^- = Mg(OH)_2.$$

$Mg(OH)_2$ tirpumo sandauga yra palyginti nemaža, todėl amoniakas nepilnai teišskiria jį iš magnio druskų tirpalų, ypač esant amonio druskų. Vandens 1 litre tirpsta 0,03 g $Mg(OH)_2$. Magnio hidroksido balti, lengvi, mažai tirpūs milteliai yra patvarūs tik neaukščiau 100° temp.; aukštesnėj temperatūroj jisai atskelia vandenį ir virsta oksidu. Gamtoj randamas kristalinis $Mg(OH)_2$ vadinamas b r u c i t u, kietumas 2, lyg. sv. 2,3—2,4.

Magnio karbonatai. $MgCO_3$ gamtoje randamas balto arba gelsvo mineralo m a g n e z i t o pavidalu. Dar dažniau gamtoje randamas dvigubas karbonatas $MgCO_3 . CaCO_3$ (dolomitas) esti priemaišų nudažytas tamsia spalva. Tirpaluose pasidaro $MgCO_3$ tik esant CO_2 pertekliui. Žemiau 16° temp. gaminasi $MgCO_3 . 5H_2O$, kuris virš 16° temp. virsta trihidratu ir pagaliau monohidratu. Virinamas vandenyje $MgCO_3$ virsta nepastovios sudėties bazine druska. Gamtoje randamas mineralas h i d r o m a g n e z i t a s — $4MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 4H_2O$ taip pat yra bazinė druska. $MgCO_3$ tirpsta vandenyje šiek tiek daugiau negu $Mg(OH)_2$. Jo tirpumas priklauso nuo CO_2 kiekio ir didėja su CO_2 koncentracija tirpale, nes pasidaro hidrokarbonatas. Kaitinamas $MgCO_3$ lengvai atskelia CO_2, todėl jis ir vartojamas grynam CO_2 gauti. Bazinis karbonatas „magnesia alba" vartojamas pudrai, dantų milteliams gaminti ir medicinoje. Magnezitas ir dolomitas vartojami ugniai atsparioms plytoms gaminti.

$Mg(HCO_3)_2$ pasidaro leidžiant CO_2 į vandenyje suspenduotą $MgCO_3$. Kai CO_2 spaudimas į tirpalą kambario temp. prilygsta vienai atmosferai, tai 26 g $MgCO_3$ ištirpsta vandens litre hidrokarbonato pavidalu. Sumažėjus CO_2 spaudimui arba virinant, hidrokarbonatas skyla ir išsiskiria karbonatas:

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Šildant $Mg(HCO_3)_2$ tirpalą iki 50° temp., išsiskiria $Mg \cdot OH \cdot HCO_3 \cdot 2H_2O$ prizmės:

$$Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O = Mg \cdot OH \cdot HCO_3 \cdot 2H_2O + CO_2.$$

Bazinis hidrokarbonatas 100° temp. netenka vandens, o šildant bevandenę druską virš 100° temp., vyksta skilimas:

$$Mg \cdot OH \cdot HCO_3 \rightarrow Mg(OH)_2 + CO_2.$$

Tirpinant $MgCO_3$ konc. Na ar K karbonatų tirpaluose, pasidaro kristaliniai $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$ ir $MgCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ junginiai. Tam pačiam junginių tipui priklauso ir dolomitas — $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Magnis nenusėda nuo amoniako ir amonio karbonato tur būt todėl, kad susidaro $Mg(CO_3NH_4)_2$ druska.

Magnio fluoridas — MgF_2 pasidaro veikiant tirpiais chloridais magnio druskų tirpalus. Tai yra mažai tirpi (7,6 mg litre prie 18°) druska, lyd. temp. 1248°, vir. temp. 2260°. Su šarminių metalų fluoridais ji duoda dvigubas $M^IF \cdot MgF_2$ ir $2M^IF \cdot MgF_2$ druskas.

Magnio chloridas— $MgCl_2$. Dideli tos druskos kiekiai yra jūrų vandenyje ir sausų mineralų pavidalu (bišofitas — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, karnalitas). Druska kristalinasi su 2, 4, 6, 8 ir $12H_2O$. Patvariausias yra heksahidratas (nuo — 3,7° iki 116,7° temp.). Heksahidratas gamina monoklininius higroskopinius, karčius kristalus. Kaitinant druską, atskyla vanduo ir visuomet pasidaro šiek tiek oksichlorido:

$$2MgCl_2 + H_2O = Mg_2OCl_2 + 2HCl.$$

$MgCl_2$ tirpumas yra nemažas:

0°	20°	100°	186° temp.
53	54,5	73	128 g $MgCl_2$/100 g vandens.

$MgCl_2$ lengvai duoda dvigubas druskas su šarminių metalų chloridais. Konc. $MgCl_2$ tirpalai, sumaišyti su kaitintu MgO, kietėja kaip cementas (magnio arba Sorelio cementas). Tasai cementas ruošiamas maišant 2 svorio dalis MgO su 1 dalimi bevandenio $MgCl_2$. Maišant Sorelio cementą su piūvenomis, gaunama į medį panaši masė — k s i l o l i t a s — vartojama grindims kloti, o maišant su titnagu (kvarcu) gaunama masė girnoms lieti. Magnio cemento kietėjimas aiškinamas Cl — Mg — O — Mg — Cl junginio susidarymu. Kitos magnio druskos, kaip nitratas, sulfatas ir pan., taip pat duoda cementą su MgO, bet tie cementai yra minkštesni ir ne tiek patvarūs kaip $MgCl_2$ cementas. Be Sorelio cemento gamybos, $MgCl_2$ vartojamas kitiems magnio junginiams gauti, medžiui impregnuoti ir medicinoje, kaip silpnas antiseptikas.

Magnio bromidas ir jodidas yra medžiagos, panašios į chloridą, vartojamos medicinoje.

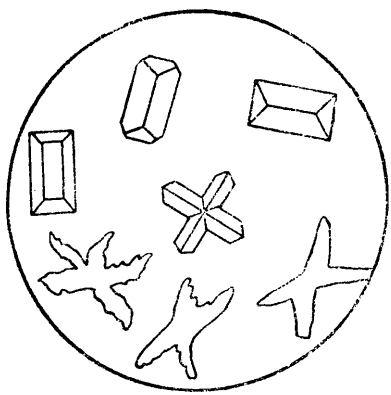
Magnio nitratas — $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$ gaunamas tirpinant Mg, MgO ar $MgCO_3$ azoto rūgštyje. Jisai kristalinasi iš vandens rombinių prizmių pavidalu. Jis yra higroskopinis; 90° temperatūroje susilydo savo kristalizaciniame vandenyje. Aukštesnėje temperatūroje atskelia azoto oksidus ir virsta iš pradžių oksinitratu, o pagaliau MgO.

Magnio sulfatats — $MgSO_4$. Bevandenė druska yra balti milteliai, lyg. sv. 2,65. Su vandeniu gamina įvairius hidratus: $MgSO_4 . H_2O$ — kizeritas; $MgSO_4 . 7H_2O$ — karčioji druska. Žinomi hidratai dar ir su 2, 4, 5, 7 ir $12H_2O$. Magnio sulfato tirpumas yra toks:

0°	10°	20°	30°	40°	temp.
26,9	31,5	36,2	40,9	45,6	g $MgSO_4$/100 g vandens.

Magnio sulfatas gamina visą eilę dvigubų druskų su šarminių metalų sulfatais. $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$ randamas gamtoje (šenitas); dirbtinai pagamintas yra vartojamas kaip kalio trąšos. Technikoje karčioji druska vartojama medvilnei, šilkui impregnuoti (pasunkinti) ir dažymo reikalams — kaip kandikas, medicinoje — vietoj ricinos.

Iš analizės. Kokybiškai identifikuojamas magnis iš būdingos formos magnio amonio fosfato — $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ kristalų. Tos pačios druskos pavidalu magnis nusodinamas ir kiekybiškai. Kaitinama druska virsta pirofosfatu — $Mg_2P_2O_7$ ir taip sveriama. Dabartiniu metu yra žinomi ir įvairūs volumetriniai magnio nustatymo būdai. Magniui identifikuoti vartojami ir organiniai reagentai kaip difenilkarbazidas, chinalizarinas ir kiti. Tuos reagentus adsorbuoja nusėsdamas magnio hidroksidas ir nusidažo būdinga raudona ar mėlyna spalva.



20 pav. $MgNH_4 . PO_4 . 6H_2O$ kristalai

4. KALCIS

Kalcio oksidas — CaO ir hidroksidas — $Ca(OH)_2$ buvo žinomi ir vartojami jau žiloje senovėje. CaO buvo gaunamas kaitinant kalkakmenį arba marmurą. $Ca(OH)_2$ buvo vartojamas statyboje kaip rišamoji medžiaga. Jis buvo gaunamas veikiant vandeniu (gesinant) kalcio oksidą. Tų junginių šarminė prigimtis taip pat buvo žinoma iš seniausių laikų. Tiesa, kalcio mineralai senovėje nemokėta skirti nuo magnio mineralų (žr. magnį). Palaidas kalcis buvo gautas Devio (1808 m.) elektrolizės būdu.

Kalcis randamas gamtoje tik junginių pavidalu. Kai kurie kalcio mineralai yra labai paplitę, pvz. kalcio karbonatas ir sulfatas. Gamtoje randamas karbonatas ($CaCO_3$), priklausomai nuo jo kristalų formos, priemaišų ir kilmės, įvairiai vadinamas, pvz. kalcitas, Islandijos špatas, aragonitas, marmuras, kalkakmenis, kreida ir klintys. Kalcito kristalai yra heksagonalinės sistemos, o aragonito — rombinės. Dideli kalcio kiekiai randami dolomito — $(Ca, Mg)CO_3$ pavidalu. Bevandenis, natūralus kalcio sulfatas vadinamas anhidritu, o $CaSO_4 . 2H_2O$ — gipsu. Gamtoje randami ir dvigubi kalcio ir kitų metalų sulfatai, pvz. glauberitas — $Na_2Ca(SO_4)_2$. Kalcis įeina daugelio silikatų sudėtin. Iš paprastų kalcio silikatų paminėtinas volastonitas — $CaSiO_3$,

o iš sudėtingų anortitas $Ca(AlSiO_4)_2$, granatas $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ir kiti. Be suminėtų kalcio mineralų, yra dar visa eilė kitų, taip pat svarbių jo mineralų, pvz. apatitas — $Ca_5P_3O_{12}(F,Cl)$, šelitas — $CaWO_4$, fluoritas — CaF_2 ir pan.

Natūraliuose vandenyse kalcis randamas hidrokarbonato — $Ca(HCO_3)_2$, kartais dar sulfato — $CaSO_4$ bei chlorido — $CaCl_2$ pavidalais.

Gyvojoje gamtoje kalcis vaidina taip pat nemažą vaidmenį, nes kaulai yra sudaryti iš kalcio druskų (fosfatų).

Gavimas. Metalinis kalcis galima gauti redukuojant aukštoje temperatūroje kalcio jodidą natriu arba kalcio oksidą magniu. Dabartiniu metu kalcis gaunamas beveik išimtinai elektrolizinant sulydytą kalcio chloridą. Elektrolizė vykdoma panašiai, kaip ir šarminių metalų atveju. Metalinis kalcis valomas destiliuojant vakuume.

Savumai. Kalcis, gaunamas redukuojant jodidą, išsikristalina heksagonalinėn sistemon, bet yra žinomi ir rombinės sistemos kalcio kristalai. Kalcis yra sidabrinis baltas metalas, kietesnis už šviną (2,2—2,5 Moro skalėje). Ore pamažu oksidinasi ir nustoja blizgėjęs. Laikomas žibale, ilgą laiką nesiliauna blizgėjęs. Kalcio lyg. sv. 1,54, jisai lydosi apie 800° temp. ir verda apie 1200° temp. Vakuume pradeda sublimuotis virš 400° temp.

Sausas deguonis kambario temperatūroje kalcio neoksidina. Deguonies atmosferoje kalcis užsidega virš 300° temp. Su azotu kalcis pradeda jungtis taip pat apie 300° temp., gamindamas kalcio nitridą — Ca_3N_2. Drėgname ore kalcis apsitraukia hidroksido plėvele, o degdamas ore, virsta kalcio oksido ir nitrido mišiniu. Aplamai, aukštesnėje temperatūroje kalcis jungiasi su visais metaloidais. Su daugeliu metalų kalcis gamina intermetalinius junginius, pvz. $Zn_{10}Ca$, Zn_3Ca_2, Cd_3Ca, Al_3Ca ir kitus.

Vartojimas. Metalinis kalcis vartojamas retai. Kartais jis dedamas į kai kuriuos lydinius. Kalcio savumas prijungti aukštoje temperatūroje dujas panaudojamas vakuumui gauti. Be to, kalcis vartojamas organinėje chemijoje kaip reduktorius. Didžiuliai

kalcio kiekiai suvartojami jo mineralų pavidalu, pvz. kalkakmenis, kreida, marmuras, fosforitas, gipsas ir kiti. Medicinoje vartojamos įvairios kalcio neorganinių ir organinių rūgščių druskos — chloridas, hidrofosfatas, gliukonatas, laktatas ir kitos.

Kalcio junginiai. Yra žinomi tik dvivalenčio kalcio junginiai. Kalcio ionas yra bespalvis, todėl ir visos jo druskos su bespalviais anionais yra taip pat bespalvės. Kalcio oksidas reaguodamas su vandeniu gamina mažai tirpų hidroksidą, turintį stipraus šarmo savumų. Iš dažniau sutinkamų normalių kalcio druskų vandenyje netirpsta karbonatas, fosfatas, fluoridas ir sulfidas. Kalcio sulfato tirpumas vandenyje yra taip pat labai nedidelis. Kalcio nitratas, chloridas, bromidas, jodidas ir kitos druskos tirpsta vandenyje. Kalcio junginiai, ypač lakieji, dažo liepsną plytos raudonumo spalva.

Kalcio hidridas — CaH_2 — prekyboje dažnai vadinamas h i d r o l i t u. Jisai gaunamas šildant palaidą kalcį vandenilio atmosferoje. Reakcijos pradžios temperatūra priklauso nuo kalcio smulkumo. Kristalinis kalcis, nelaikytas ore, reaguoja su vandeniliu jau ir kambario temperatūroje. Elektrolitiškas kalcis reaguoja su vandeniliu 200—300° temperatūrų tarpe. Įdomu yra tai, kad kalcio reakcijos su vandeniliu greitis turi du maksimumu, pirmasis maksimumas yra tarp 300—400° temp. 500° temperatūroje reakcija beveik visiškai sustoja, o 600° temp. reakcija vėl prasideda, ir antrasis reakcijos greičio maksimumas pasiekiamas kalcio lydymosi temperatūroje. Tasai reiškinys aiškinamas kalcio hidrido sluoksnio susidarymu, kuris izoliuoja kalcį nuo vandenilio ir sustabdo reakciją.

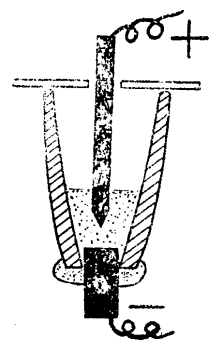
Kalcio hidridas yra balta kristalinė medžiaga. Raudonoje kaitroje jis dega deguonies, chloro ar bromo atmosferose, reaguoja su siera ir su fosforu. Vanduo jį skaido taip:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Koncentruotos, stiprios rūgštys taip pat reaguoja su kalcio hidridu. CaH_2 su CO_2 duoda kalcio formiatą — $Ca(COOH)_2$.

Kalcio hidridas vartojamas vandeniliui gauti (veikiant vandeniui). Kilogramas techniško hidrolito duoda 1 000 litrų vandenilio. Organinėje chemijoje jisai vartojamas redukcijos ir kondensacijos reikalams.

Kalcio karbidas — CaC_2, tiksliai sakant kalcio acetilenidas, dažnai vadinamas tiesiog karbidu, esti pilkų gabalų pavidalo. Grynas CaC_2 yra bespalvė, kristalinė niekur netirpstanti masė. Kalcio karbidas gaunamas kaitinant CaO ir kokso arba medžio anglių mišinį elektros krosnyje. Kaitinama elektros srove, naudojant anglinius elektrodus. Didelėse krosnyse naudojama net 5000 A srovė. Mažiems karbido kiekiams gauti galima pasinaudoti *21* pav. schema. Mišinys iš 15 g smulkaus CaO ir 20 g medžio anglių po truputį dedamas į tiglių, pro kurio dugną prakišama 13—15 mm storio elektrodų anglis (3 mm į tiglių) ir prilipdoma moliu. Anodu imama 7 mm nusmailinta anglis, pritvirtinta prie stiklinio štativo. Srovė imama apie 13 A (per varžyną ir ampermetrą). Iš pradžių atstumas tarp angliukų paimamas apie 1 cm, o pabaigoje 6 cm. CaC_2 yra acetileno druska, todėl jam priskiriama Ca$\left\langle \begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix} \right.$ struktūra.



21 pav. Kalcio karbido gavimas

Kalcio karbidas veikiamas vandeniu atpalaiduoja acetileną:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Karbidas aukštoje temperatūroje redukuoja metalų oksidus iki palaidų metalų arba gamina tų metalų karbidus ir CaO. Aukštoje temperatūroje jis prijungia azotą, virsdamas kalcio cianamidu — CaN_2C. Dideli kalcio karbido kiekiai suvartojami acetilenui ir kalcio cianamidui gauti.

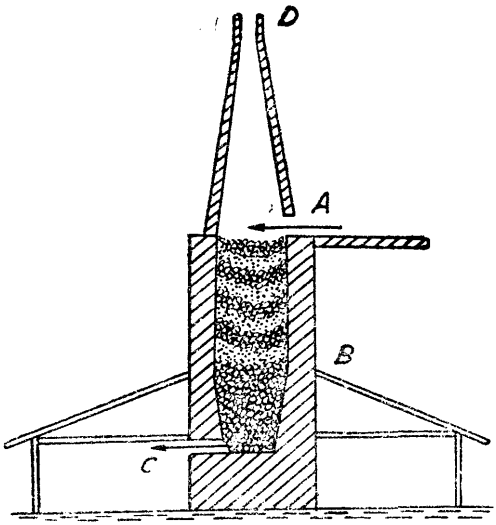
Kalcio nitridas — Ca_3N_2 pasidaro kaitinant kalcį azoto srovėje iki raudonos kaitros. Tai yra rudi, smulkūs kristalai, lyg. sv. 2,6. Su deguoniu, su vandeniu ir su vandeniliu nitridas reaguoja taip:

$$2Ca_3N_2 + 3O_2 = 6CaO + 2N_2;$$
$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3;$$
$$Ca_3N_2 + 6H_2 = 3CaH_2 + 2NH_3.$$

Kalcio silicidai žinomi du, būtent: CaSi, lyd. temp. 1220° ir $CaSi_2$, lyd. temp. 1020°. Vanduo skaido abu silicidu atsipalaiduojant savaime užsidegantiems silanams.

Kalcio oksidas — CaO gaunamas kaitinant kalcio karbonatą, nitratą, oksalatą arba formiatą aukštoje temperatūroje. Pramonėje CaO (degtos kalkės) gaminamas kaitinant kalkakmenį šachtinėse krosnyse arti 1000° temp.:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$



22 pav. Šachtinė krosnis

Į krosnį (*22* pav.) dedama sluoksniais kuras ir kalkakmenis pro *A*, CaO išimamas pro *B*. Kalcio oksidas yra balti amorfiniai gabalai, lyd. temp. virš 2500°. Po sulydymo ataušintas oksidas tampa kristaliniu (kub. sist.), jo lyg. svoris tuomet esti 3,40. Aukštoje temperatūroje jisai reaguoja su chloru (300°), su siera ir fosforu (6—700°), anglimi (1500°) ir kitais elementais, pakeisdamas jais deguonį. Reaguodamas su anglimi gaminasi technikoje labai svarbus kalcio karbidas — CaC_2. Kalcio oksidas sugeria anglies dioksidą ir virsta karbonatu, o sugėręs vandenį virsta hidroksidu. Dėl to savumo vartojamas bevandeniui alkoholiui gauti. CaO reakcija su vandeniu vadinama kalkių g e s i n i m u. Kalcio oksidas kaitinamas vandenilio ir deguonies liepsnoje stipriai šviečia. Didžiausi CaO kiekiai suvartojami $Ca(OH)_2$, t. y. gesintoms kalkėms gaminti. Be to, jisai vartojamas stiklo gamyboje ir kaip šarminė priemaiša lydant metalus.

Kalcio peroksidas — CaO_2 pasidaro veikiant H_2O_2 kalcio hidroksidą:

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 = CaO_2 + 2H_2O.$$

Pramonėje jį gauna veikdami kalcio druskas natrio peroksidu. Iš vandens išsiskyręs peroksidas yra gelsvas ir jo sudėtis yra $CaO_2 . 8H_2O$; atsargiai šildomas iki 130° temp. virsta bevandeniu. CaO_2 vartojamas kaip antiseptikas.

Kalcio hidroksidas — $Ca(OH)_2$ arba gesintos kalkės yra kalcio oksido ir vandens reakcijos produktas:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15{,}2\ kkal.$$

Tatai yra balti, amorfiniai milteliai, lyg. sv. 2,08. Kalcio hidroksidas pradeda atskelti vandenį virš 100°, 450° temperatūroje vandens garų spaudimas pasiekia 1 at. Vandenyje mažai tetirpsta:

0°	20°	50°	100°	temp.
0,131	0,126	0,098	0,06 g	CaO/100 g vandens.

Tirpalas turi stiprių šarmų savumų. Su sacharoze (cukrum) gamina sacharatus, kuriuose 1 cukraus molekulei tenka 1—6 CaO molekulės. Dėl to $Ca(OH)_2$ gerai tirpsta cukraus tirpale; 100 ml 8% cukraus tirpale ištirpsta 22,4 g CaO. Didžiausi $Ca(OH)_2$ kiekiai suvartojami statyboje, nes $Ca(OH)_2$ sumaišytas su smėliu ir vandeniu kietėja kaip cementas. Cukraus pramonėje $Ca(OH)_2$ vartojamas cukrui valyti ir kartais išskirti iš tirpalo sacharatų pavidalu. Chloro kalkės gaminamos taip pat iš $Ca(OH)_2$. $Ca(OH)_2$ pramonėje plačiai vartojamas kaip pigus šarmas, pvz. amoniakui išskirti iš amonio druskų, NaOH gaminti iš sodos, plaukams pašalinti nuo žalių odų ir kitur. Medicinoje vartojamas kalkių pieno pavidalu kompresams, gydant nudegimą ir kaip priešnuodis sieros ir oksalo rūgščių apsinuodijimo atvejais. Kalkių pienas yra $Ca(OH)_2$ suspensija vandenyje; ji vartojama sienoms baltinti.

Garinant $Ca(OH)_2$ tirpalą, gaunamas kristalinis hidroksidas, žymiai mažiau aktingas už nekristalinį, kuris turi gelio savumų ir vandens daugiau, kaip rodo formulė.

Technikinis $Ca(OH)_2$ vadinamas o r i n ė m i s k a l k ė m i s. Kalkės sumaišytos su 3 ar 4 dalimis smėlio ir su vandeniu į tirštą košę vartojama kaip rišamoji statybinė medžiaga. Kalkių stingimas vyksta dėl išdžiūvimo ir gal būt dėl to, kad gesinimo metu

pasidaro persotinti tirpalai, iš kurių kristalinasi $Ca(OH)_2$. Sustingusios kalkės sugeria oro CO_2, virsta $CaCO_3$ ir iš lėto kietėja. Kietėjimas vyksta eilę metų. Galimas dalykas, kad kietėjimo metu smėlio SiO_2 jungiasi su kalkėmis, pasidarant kalcio silikatams, kaip kad hidraulinėms rišamosioms medžiagoms (portlandcementui) kietėjant. Geroms orinėms kalkėms gauti reikia gryno kalkakmenio. Ypatingai kenkia $MgCO_3$ priemaišos, nes jos sulėtina kalkių gesinimąsi bei jų stingimą, keičia tūrį kietėjant ir tuo ardo pastatą.

Kalcio karbonatas — $CaCO_3$ randamas gamtoje kalkakmenio, kreidos arba marmuro pavidalu. Heksagonalinės sistemos $CaCO_3$ vadinamas kalcitu, kalcio arba Islandijos špatu. Kartais randami dideli permatomi, šviesą dvigubai laužiantieji kalcito romboedrai, lyg. sv. 2,72. Mažiau patvari $CaCO_3$ rombinė modifikacija vadinama aragonitu, lyg. sv. 2,93. Aukštoje temperatūroje (apie 970°) kalcitas ir aragonitas virsta nepatvaria modifikacija — vateritu. $CaCO_3$ sunkiai tirpsta vandenyje; 25° temperatūroje tirpsta 1,4 mg druskos 100 g vandens. Todėl maišant tirpale Ca^{++} ir CO_3^{--}, išsiskiria $CaCO_3$. Prask. tirpaluose aukštesnėj temperatūroj nusėda aragonito smulkūs kristalai, kurie ataušę iš lėto virsta kalcitu. Žemesnėse temperatūrose nusėda amorfinis $CaCO_3$, kuris pamažu irgi virsta kalcitu. Kalkakmenį ir marmurą sudaro taip pat smulkūs kalcito kristalai. Grynas $CaCO_3$ yra baltas (bespalvis). Kalkakmenio ir marmuro spalva priklauso nuo priemaišų, ypač geležies oksidų. Kreida yra smulkus kalkakmenis, pasidaręs iš gyvūnėlių kiautelių. Svarbi kalkakmenio priemaiša yra molis. Daug molio turintis kalkakmenis vadinamas mergeliu. Kai kurios mergelio rūšys yra natūrali žaliava cemento klinkeriui degti. $CaCO_3$ virinamas amonio chlorido tirpale, susiskaido:

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2.$$

$CaCO_3$ tirpsta CO_2 turinčiame vandenyje, nes pasidaro tirpus hidrokarbonatas:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$

Virinant tokį tirpalą, hidrokarbonatas susiskaido ir išsiskiria karbonatas. $Ca(HCO_3)_2$ ir $Mg(HCO_3)_2$ sudaro p a š a l i n a m ą j į v a n d e n s k i e t u m ą. Nuolatinį, arba pastovų, vandens kietumą sudaro kitos tirpios kalcio ir magnio druskos, ypač chloridai ir sulfatai. Vandens k i e t u m o l a i p s n i s yra CaO (arba jam ekvivalentingo MgO) 0,01 g litre. Kietas vanduo duoda n u o v i r ų garo katiluose. Vanduo minkštinamas pašalinant laikinąjį kietumą kalkėmis, o pastovųjį kietumą — soda:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O;$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Kietas vanduo netinka skalbimui, nes kalcio druskos paverčia tirpų muilą (Na stearatas — $NaOOC \cdot C_{17} \cdot H_{35}$) netirpiu kalcio muilu:

$$CaCl_2 + 2NaOOC \cdot C_{17}H_{35} = Ca(OOC \cdot C_{17}H_{35})_2 + 2NaCl.$$

Kaitinamas $CaCO_3$ suskyla. CO_2 spaudimas kalcio karbonate kinta su temperatūra:

500°	540°	700°	897°	1000° temp.
0,1	0,3	22,2	760	2942 mm Hg.

Termiškas $CaCO_3$ skaldymas (kalkių degimas) atliekamas labai plačiu mastu, gaminant kalkes. Degant kalkakmenio ir molio mišinį arba atitinkamą mergelį gaunamas cementas. Išvalyta plaunant natūrali kreida vartojama kaip baltas dažas, dantų miltelіams ir kitui (su pokastu) gaminti, vyno rūgštingumui sumažinti ir medicinoje. Marmuras vartojamas kaip puošni statybinė medžiaga. Daugelyje Lietuvos vietų, pvz. Akmenėj, Skirsnemunėj, Jiesėj ir kitur taip pat randama ne mažai gryno kalkakmenio ir kreidos, tinkančių statybinėms rišamosioms medžiagoms gaminti. O statybinių medžiagų vietinės pramonės sukūrimas yra visos pramonės kūrimo, jos plėtimo ir socialistinės statybos sėkmingumo laidas.

Kalcio fluoridas — CaF_2 randamas gamtoje kaip mineralas f l u o r i t a s esti įvairiausių spalvų, kurios priklauso dažniausiai nuo organinių priemaišų. Nedideli kalcio fluorido kiekiai randami

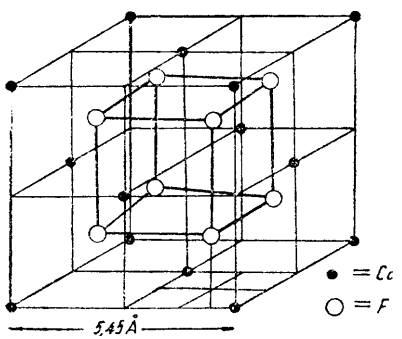
kauluose. Kalcio fluoridas gaminamas neutralinant kalcio hidroksidą fluoro vandenilio rūgštimi arba veikiant tirpius fluoridus tirpiomis kalcio druskomis. Jo kristalai yra kubinės sistemos (*23* pav.), lyg. sv. 3,18, lyd. temp. 1330°. Tai yra patvari, vandenyje ir rūgštyse netirpi medžiaga. Koncentruota sieros rūgštis ardo jį ir atpalaiduoja fluoro vandenilį:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Kalcio fluoridas lydomas su šarminių metalų karbonatais taip pat yra:

$$CaF_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaF.$$

Kalcio fluoridas vartojamas fluoro vandeniliui gaminti. Jisai maišomas į stiklą, kad šis būtų drumstas, dedamas į emales ir į kitas lydomas mases, norint pažeminti jų lydymosi temperatūras.



23 pav. CaF_2 gardelė

Kalcio chloridas — $CaCl_2$ randamas kai kuriuose mineraluose dvigubų druskų pavidalu (su magnio chloridu). Be to, jo yra jūrų vandenyje ir daugelio mineralinių šaltinių vandenyse. Kalcio chloridas gaunamas tirpinant druskos rūgštyje kalcio karbonatą. Pramonėje neretai jis gaunamas kaip pašalinis produktas, pvz. gaminant sodą Solvejaus būdu. Jisai gerai tirpsta vandenyje bei alkoholyje ir gamina hidratus su 6, 4, 2 ir $1H_2O$. Bevandenė druska gaunama kaitinant bet kurį hidratą iki 260° temp., ji lydosi 774° temp. Dažniausiai vartojamas yra heksahidratas ir bevandenė druska. Heksahidratas yra higroskopiniai, bespalviai, kartūs, heksagonalinės sistemos kristalai. $CaCl_2 . 6H_2O$ lydosi 30° temp. Vandenyje tirpsta taip: 100 g tirpalo 0° temp. esti 37,3 g, 20° — 42,7 g ir 30° temp. — 50 g $CaCl_2$. Bevandenis kalcio chloridas godžiai sugeria vandens garus ir virsta hidratu. Su amoniaku jis gamina $CaCl_2 . 8NH_3$, $4NH_3$, $2NH_3$ ir NH_3, o su

alkoholiu — $CaCl_2 . 4C_2H_5OH$ junginius. Vandens garai aukštoje temperatūroje skaido kalcio chloridą:

$$CaCl_2 + 2H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + 2HCl.$$

Kaitinamas kalcio chloridas termiškai disocijuoja:

$$CaCl_2 \rightleftarrows Ca + 2Cl.$$

Bevandenis kalcio chloridas vartojamas dujoms (be NH_3) ir organiniams skysčiams (tik ne alkoholiui) džiovinti. Heksahidratas vartojamas medicinoje džiovos ir kitų ligų atveju.

Kalcio bromidas — $CaBr_2$ gaunamas tirpinant kalcio karbonatą bromo vandenilio rūgštyje. Jis gerai tirpsta vandenyje ir alkoholyje. Tiek bevandenė druska, tiek jos hidratai yra labai panašūs į kalcio chlorido atitinkamus junginius. $CaBr_2$ dažniausiai vartojamas heksahidrato pavidalu. Bevandenė druska lydosi 730° temp. ir toje temperatūroje iš dalies skyla. Bevandenė druska vartojama bromo vandeniliui džiovinti, o heksahidratas vartojamas medicinoje.

Kalcio jodidas — CaJ_2 gaunamas tirpinant kalcio karbonatą jodo vandenilio rūgštyje. Kalcio jodidas gamina visą eilę hidratų (8, 7, 6, $4H_2O$). Tai yra ore drėgstančios, tirpios, nepatvarios adatėlės. Kalcio jodidas su kitų metalų jodidais gamina dvigubas druskas, pvz. $CaJ_2 . HgJ_2 . 8H_2O$. Kristalinis kalcio jodidas, kaitinamas vandenilio atmosferoje, virsta bevandeniu. Deguonis aukštesnėje temperatūroje oksidina kalcio jodidą, atpalaiduodamas jodą:

$$CaJ_2 + \frac{1}{2}O_2 = CaO + J_2.$$

Bevandenis kalcio jodidas, priklausomai nuo temperatūros, prijungia nevienodą amoniako molekulių kiekį (8, 6, 2, $1NH_3$). Kalcio jodidas kaitinamas su jodu virsta kalcio perjodidais (CaJ_3, CaJ_4 ir kitais). Tai yra pilkai juodi, nepatvarūs kristalai.

Kalcio nitratas — $Ca(NO_3)_2$. Bevandenė druska kristalinasi oktaedrais, lyd. temp. apie 560°. Tai yra higroskopinė medžiaga, 18° temp. tirpsta 121 g $Ca(NO_3)_2$ 100 g vandens. Ji tirpsta ir alkoholyje. Iš vandens kristalinasi $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ sudėties monoklininėmis prizmėmis, lyg. sv. 1,82. Virš 40° temp. hidratas susilydo kristalizaciniame vandenyje.

Kalcio nitratas pasidaro pūvant azotinėms, organinėms medžiagoms, esant kalkių. Tuo būdu jis buvo gaunamas seniau. Dabar $Ca(NO_3)_2$ gaunamas tirpinant kalkakmenį sintetinėje

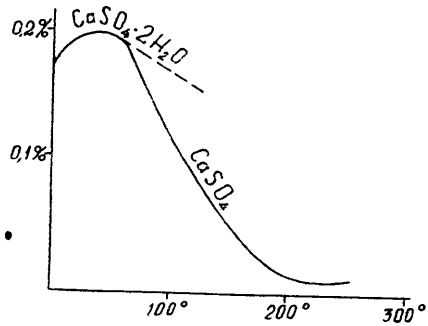
azoto rūgštyje. Jis vartojamas kaip azotinė trąša (Norvegijos salietra). Jos higroskopiškumas sumažinamas arba ir visai pašalinamas, dedant kalkių, nes pasidaro bazinė druska — $Ca(NO_3)_2 . Ca(OH)_2$. Kaitinamas $Ca(NO_3)_2$ iš pradžių atskelia deguonį, bet pagaliau atskyla azoto oksidai ir lieka CaO.

Kalcio nitritas — $Ca(NO_2)_2$ pasidaro drauge su nitratu, gaudant kalkėmis azoto oksidus. Kadangi nitritas yra mažiau tirpus negu nitratas, tai, koncentruojant tirpalą, visų pirma išsikristalina nitritas.

Kalcio sulfatas randamas gamtoje $CaSO_4 . 2H_2O$ (gipso) ir $CaSO_4$ (anhidrito) pavidalu. Gipso kristalai yra monoklininės prizmės, lyg. sv. 2,32. Gražiai atrodanti gipso atmaina vadinama a l e b a s t r u. Gipso kristalai yra bespalviai, bet nuo priemaišų esti įvairiai nusidažę. 100° temperatūroje gipsas atskelia $\frac{3}{4}$ turimo vandens ir virsta nepatvariu hemihidratu — $CaSO_4 . \frac{1}{2} H_2O$. Hemihidratas (degtas, smulkus gipsas), sumaišytas su vandeniu, prijungia jį ir kietėja, todėl vartojamas kaip rišamoji medžiaga skulptūroms ir formoms lieti. Jei kaitinant gipsą atskyla visas vanduo, tai, sumaišytas su vandeniu, jis nebekietėja. Anhidritas taip pat nekietėja. Perkaitintas gipsas, lygiai kaip ir anhidritas, tik per ilgą laiką virsta $CaSO_4 . 2H_2O$. Anhidritas kristalinasi iš vandens tik virš 66° temp. Kai kurios druskos, pvz. NaCl, tą temperatūrą pažemina net iki 30°. Anhidritas yra kietesnis ir sunkesnis už gipsą, anhidrito kietumas yra 3, lyg. sv. 2,8—3. Gipsas ir anhidritas virš 1000° temp. pradeda atskelti SO_3. Pasidaręs CaO sudaro kietą tirpalą su $CaSO_4$ ir prijungia vandenį greitai kietėdamas. Toksai net iki 1300° temp. kaitintas gipsas taip pat vartojamas kaip rišamoji medžiaga, kuri buvo žinoma jau senovės Egipte. Nedegtas, sumaltas gipsas maišomas į mineralinius dažus, cementą, popierių ir t. t.

Lietuvoje taip pat randamas gipsas ir anhidritas. Tos žaliavos sudaro bazę ne tik degtam gipsui, bet ir portlandcementui ir sieros rūgščiai gaminti. Degant gipsą su moliu ir anglimi aukštoje temperatūroje, gaunamas cemento klinkeris, o išlekiantieji sieros oksidai perdirbami į sieros rūgštį.

Kalcio sulfatas mažai tetirpsta vandenyje (maksimum 0,21%), bet tirpumas kinta su temperatūra, kaip tai pavaizduota *24* pav. Tatai turi didelės reikšmės garo katilams, nes aukštesnėje temperatūroje (150—180°) išsiskiria netirpus, sunkiai pašalinamas sulfatas ir padengia katilo vidų šilimai nelaidžiu sluoksniu.



24 pav. $CaSO_4$ tirpumas

Kalcio sulfitas — $CaSO_3$ pasidaro maišant kalcio druskų ir natrio sulfito tirpalus. Tai yra baltos nuosėdos, beveik netirpios vandenyje, bet tirpios SO_2 tirpale, pasidarant tirpiam kalcio hidrosulfitui — $Ca(HSO_3)_2$. Toji druska plačiai vartojama popieriaus gamyboje ir kaip dezinfektorius alaus ir cukraus pramonėje. Stovėdami kalcio hidrosulfito tirpalai atpalaiduoja SO_2 ir išskiria $CaSO_3 . 2H_2O$ nuosėdas.

Kalcio sulfidas — CaS pasidaro leidžiant H_2S į šildomas, gesintas kalkes arba į kaitinamą $CaCO_3$. Tai yra balta, mažai tirpi (0,2 g CaS litre H_2O) medžiaga. Sočiame H_2S tirpale CaS tirpumas padidėja beveik tūkstantį kartų. Kalcio sulfidas ima fosforescuoti nuo mažų Bi, Mn, Mo, W ir lantanidų priemaišų. Rentgeno spinduliai aktyvina fosforescenciją, o ozonas — mažina. Smulkus CaS oksidinasi ore iki sulfato. CaS kaip tarpinis produktas gaunamas gaminant sierą ir sieros rūgštį iš gipso. Be to, kaip pašalinis produktas, jis lieka gaminant sodą Leblano būdu.

Kalcio cianamidas — $CaCN_2$ pasidaro kaitinant kalcio karbidą azoto atmosferoje:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 72\ kkal.$$

Įkaitinti reikia tik vienoje vietoje, nes prasidėjusi reakcija (ekzoterminė) vyksta savaime. Techniškas $CaCN_2$ yra pilki milteliai. Tai yra cianamido NC—NH_2 darinys, kuriame H_2 pakeistas kalciu. Grynas $CaCN_2$ yra bespalvis; jis gaunamas pagal lygtį:

$$CaO + 2HCN = CaCN_2 + CO + H_2.$$

Perkaitinti H_2O garai skaido $CaCN_2$ greitai, o vanduo iš lėto:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Tąja reakcija pagrįstas $CaCN_2$ vartojimas trąšoms. $CaCN_2$, veikiant H_2O ir CO_2, gaunamas cianamidas; šildant jo tirpalą (70° temp.), gaunamas šlapalas:

$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + NC \cdot NH_2;$$
$$NC \cdot NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

Kalcio fosfatai. $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ gaunamas tirpinant kalkes arba $CaCO_3$ fosforo rūgšties pertekliuje ir garinant tirpalą žemoje temperatūroje. Aukštesnėje temperatūroje vanduo atskyla. Bevandenė druska traukia drėgmę ir virsta patvariu hidratu. Hidrato tirpumas vandenyje yra apie 1 : 60.

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ gaunamas maišant $CaCl_2$ tirpalą su $(NH_4)_2HPO_4$ ir $NH_4H_2PO_4$ tirpalais. Didelis vandens kiekis paverčia druską normaliu kalcio fosfatu.

$Ca_3(PO_4)_2$, randamas gamtoje dažnai drauge su $CaCO_3$, CaF_2 ar $CaCl_2$, vadinamas mineralu apatitu ir fosforitu, kurie vartojami superfosfatui (zuperiui) gaminti. Jisai, be to, yra svarbiausioji kaulų sudedamoji dalis. Stiprios rūgštys, taip pat ir H_3PO_4 priklausomai nuo jų kiekio ir koncentracijos, paverčia neutralią druską į hidrodruskas. $Ca_3(PO_4)_2$ pasidaro veikiant amoniaku kalcio hidrofosfatus arba maišant $CaCl_2$, NH_3 ir NaH_2PO_4 tirpalus:

$$3CaHPO_4 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2HPO_4;$$
$$3CaCl_2 + 2NaH_2PO_4 + 4NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2NaCl + 4NH_4Cl.$$

$Ca_3(PO_4)_2$ išsiskiria baltų, netirpių nuosėdų pavidalu. Gamtoje randamą fosfatą iš lėto veikia vanduo ir paverčia taip pat netirpiu hidroksilapatitu — $Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH$.

Superfosfatas, arba zuperis, gaunamas veikiant fosforitus arba apatitus sieros rūgštimi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O;$$
$$2Ca_5(PO_4)_3OH + 7H_2SO_4 + 12H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Tose reakcijose gaunamas kalcio dihidrofosfato mišinys su gipsu (superfosfatas) vartojamas kaip fosforinė trąša. Gaminant gryną kalcio dihidrofosfatą, fosforitai veikiami fosforo ortorūgštimi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Tasai produktas, taip pat vartojamas kaip trąšos, vadinamas dvigubu superfosfatu.

Fosforinės trąšos gaminamos dar ir tuo būdu, kad fosforitai arba apatitai neskaldomi sieros arba fosforo rūgštimi, bet lydomi su bevandene soda, kalkėmis ir silikatais. Gaunamas produktas esti panašus į tomamilčius. Tokioje medžiagoje esantieji fosfatai netirpsta vandenyje ($CaHPO_4$), bet tirpsta organinėse rūgštyse. Augalų šaknys išskiria rūgštis, tirpinančias tuos fosforo junginius. Tokiu būdu jie ir patenka augalams.

Kalcio hipochloritas — $Ca(OCl)_2$ pasidaro leidžiant chlarą į šaldomą kalkių pieną:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Iš tirpalo iššaldytas arba natrio chloridu išsūdytas hipochloritas išsiskiria $Ca(OCl)_2 . 4H_2O$ pavidalu.

Chloro kalkės — $CaOCl_2$ gaunamos leidžiant chlorą į sausas, gesintas kalkes:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 . H_2O.$$

Tatai yra mišrus kalcio chloridas ir hipochloritas:

$$Cl — Ca — O — Cl.$$

Veikiant chloro kalkes rūgštimis, atsipalaiduoja chloras, kuris čia vadinamas aktyviu:

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = Cl_2 + CaSO_4 + H_2O.$$

Aktyvaus chloro esti apie 44%. Natrio hidrokarbonatas žemiau 0° temp. išskiria iš chloro kalkių hipochloritinę rūgštį:

$$CaOCl_2 + NaHCO_3 = HClO + CaCO_3 + NaCl.$$

Taip ruošiami hipochloritinės rūgšties tirpalai, vartojami dezinfekcijai. Pačios chlorkalkės taip pat vartojamos dezinfekcijai ir popieriui, medvilnei balinti (dažams oksiduoti). Balinamos medžiagos merkiamos į parūgštintus chloro kalkių tirpalus, o po to išplaunamos vandeniu.

Kalcio silikatai. Svarbiausias gamtoje randamas kalcio ortosilikatas yra aliumosilikatas anortitas, arba kalcio lauko špatas — $Ca(AlSiO_4)_2$. Kalcio metasilikatas — $CaSiO_3$ žinomas volastonito pavadinimu. Žinomas ir dvigubas Ca ir Mg silikatas diopsidas $CaMgSi_2O_6$. Lydant CaO ir SiO_2 mišinį 1600° temp., išsikristalina $3CaO \cdot 2SiO_2$ junginys. Manoma, kad svarbi portlandcemento sudedamoji dalis yra $3CaO \cdot SiO_2$; jisai išsikristalina lydant CaO, SiO_2 ir Al_2O_3 mišinį.

Cementas. Cementu, plačia prasme, vadinamos visos medžiagos, kurios, sumaišytos su vandeniu į košę, kietėja. Siauresne prasme cementu vadinamas produktas, gaunamas išdegus molingus kalkakmenius arba dirbtinai sudarytus kalkakmenio ir molio mišinius ir juos po to sumalus. Taip gauti miltai, sumaišyti su vandeniu, greit kietėja, todėl gali būti vartojami kaip rišamoji medžiaga net po vandeniu vykdomiems statybos darbams.

Cementas, kaip rišamoji statybinė medžiaga, paruošiamas sumaišius su trimis svorio dalimis smėlio bei vandeniu į košę. Darbams po vandeniu imama tik 1—2 dalys smėlio. Maišant cementą su skalda (akmens), gaunamas betonas. Betonas stipriai prikimba prie geležies, tuo padidina geležies stiprumą ir apsaugo ją nuo rūdijimo; todėl jis ir vartojamas gelžbetoniui gaminti. Įvairios cemento rūšys turi atskirus pavadinimus. Portlandcementas yra visų geriausias. Romano, šlako ir kitokie cementai taip pat plačiai vartojami.

Portlandcementas yra žalsvai pilki, smulkūs miltеliai, juos sudaro kalcio silikatų, aliuminatų ir feritų mišinys. Jis gaunamas kaitinant smulkaus kalkakmenio ir molio mišinį iki 1400° temp. Iškaitinta, arba išdegta, sukepusi masė vadinama klinkeriu, kurį smulkiai sumalus ir gaunamas cementas. Jo chemiška sudėtis yra maždaug tokia:

CaO	63%	$Na_2(K)_2O$	0,5%
MgO	1,5%	SO_3	1,5%
SiO_2	21%	Konc. HCl netirpių dalių	0,5%
Al_2O_3	7%	Kaitinant nustoja (H_2O ir CO_2)	2%
Fe_2O_3	3%		

Praktiškai yra nustatyta, kad šarminių ir rūgštinių oksidų kiekių santykis yra nemažesnis kaip 1,7; patiektame pavyzdyje jis lygus 2. Tasai santykis vadinamas hidrauliniu moduliu. Aliuminio ir geležies oksidai čia laikomi rūgštiniais oksidais. Cemento kietėjimas aiškinamas silikatų pasidarymu. Sukietėjusio cemento patvarumas ilgainiui didėja silikatų kristalams padidėjant ir karbonatams pasidarant.

Šlakų cementas. Lydant geležį aukštakrosnėse, gaunami šlakai taip pat gali būti vartojami kaip cementai; tik jie reikia susmulkinti. Jų kokybei pagerinti pridedama kalkakmenio, kaitinama iki sukepimo ir tik tuomet sumalama. Į tokį sumaltą cementą pridedama dar apie 20—30% šlako miltų; gautasis cementas tuo atpiginamas.

Iš analizės. Kokybinėje analizėje kalcis identifikuojamas iš rausvo liepsnos nudažymo arba iš netirpių CaC_2O_4 nuosėdų pasidarymo. Analizės eigoje kalcis atskiriamas drauge su Sr ir Ba karbonatų pavidalu. Baris atskiriamas nuo kalcio $BaCrO_4$, o stroncis — $SrSO_4$ pavidalu.

Kiekybinėje analizėje kalcis nusodinamas taip pat oksalatu. Kalcio oksalatas kaitinamas aukštoje temperatūroje skyla, o likęs oksidas pasveriamas.

5. STRONCIS

Stroncis gamtoje randamas tik junginių pavidalu. Stroncio junginiai pradėti skirti nuo kitų žemės šarminių metalų junginių 1793 m. Stroncio mineralai yra gana reti; svarbiausi jų yra stroncianitas — $SrCO_3$ ir celestinas — $SrSO_4$.

Palaidas Sr, kaip ir kalcis, gaunamas chlorido elektrolize. Stroncio savumai yra panašūs į kalcio savumus. Stroncis ir jo junginiai nudažo liepsną karmino spalva. Palaidas stroncis beveik nevartojamas. Iš stroncio junginių dažniau vartojamas $Sr(NO_3)_2$ raudonai raketų liepsnai gauti. Cukraus pramonėje kartais vartoja SrO ir $SrCO_3$.

Junginiuose stroncis yra dvivalentis; jo ionas yra bespalvis. Aplamai, stroncio junginiai yra labai panašūs į atitinkamus kalcio ir bario junginius. Savo ypatybėmis jie užima tarpinę padėtį tarp kalcio ir bario junginių.

Stroncio hidridas — SrH_2 yra mažiau patvarus už kalcio hidridą, jo lyg. sv. yra 3,27. Jisai skyla, atpalaiduodamas palaidą metalą, kuris ištirpsta dar nesuskilusiame hidride ir tuo padidina hidrido patvarumą.

Stroncio oksidas ir hidroksidas. SrO gaunamas kaitinant karbonatą iki 1100°, nes tik toje temperatūroje CO_2 spaudimas viršyja 1 at. Tatai yra balta, amorfinė masė, žinoma ir kristalų pavidalu, lyg. sv. apie 4. SrO reaguoja su vandeniu smarkiai įšildamas:

$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2 + 19\ kkal.$$

Esant daug vandens, pasidaro $Sr(OH)_2 . 8H_2O$. Yra žinomas ir monohidratas. 8-hidratas tirpdamas vandenyje absorbuoja šilimą (—14,6 kkal), o bevandenis hidroksidas tirpdamas įšyla (11,6 kkal). $Sr(OH)_2$ tirpumas vandenyje, priešingai $Ca(OH)_2$, didėja su temperatūra:

0°	20°	50°	100°	temp.
0,35	0,68	2,13	18,6	g SrO/100 g vandens.

$Sr(OH)_2$ yra stiprus šarmas, jisai gamina mažiau tirpius sacharatus negu $Ca(OH)_2$, todėl ir vartojamas cukraus pramonėje cukrui išskirti iš melasės.

Stroncio peroksidas — SrO_2 pasidaro veikiant stroncio hidroksidą H_2O_2. Bevandenis SrO_2 gaunamas šildant $SrO_2 . 8H_2O$. Stroncio peroksidas yra mažai tirpus.

Stroncio karbonatas — $SrCO_3$ randamas gamtoje mineralo s t r o n c i a n i t o pavidalu. Jis yra izomorfinis su aragonitu ir viteritu. Cukraus pramonėje vartojamas SrO ir $Sr(OH)_2$ gaminti. Grynas $SrCO_3$ gaunamas veikiant stroncio druskų tirpalus amonio karbonatu. Vandenyje labai mažai tetirpsta, CO_2 didina jo tirpumą. Tik 1100° temperatūroje pilnai atskelia CO_2. 929° temperatūroje rombinė modifikacija virsta heksagonaline. Padidintame CO_2 spaudime lydosi apie 1500° temp

Stroncio fluoridas — SrF_2 pasidaro veikiant stroncio druskas fluoro ionais. Tatai yra balti, mažai tirpūs milteliai, 18° temp. tirpsta 11,7 mg SrF_2/100 g vandens. Pagamintas aukštesnėje temperatūroje jis yra kristalinis (kub. sist.), lyd. temp. 902°.

Stroncio chloridas — $SrCl_2$ gaunamas tirpinant $SrCO_3$ druskos rūgštyje. Iš vandens kristalinasi $SrCl_2 . 6H_2O$ heksagonalinių, higroskopinių adatėlių pavidalu, lyg. sv. 1,96. Jis yra izomorfinis su atitinkamomis kalcio druskomis. Virš 60° temp. pasidaro dihidratas, o virš 100° temp. bevandenė druska, kuri lydosi 872° temperatūroje. Vandenyje gerai tirpsta:

0°	20°	100°	temp.
44,2	53,9	101,9 g	$SrCl_2$/100 g vandens.

Alkoholyje netirpsta; amoniaką prijungia kaip kalcio chloridas.

Stroncio bromidas ir jodidas gaunami veikiant atitinkamomis rūgštimis stroncio karbonatą. $SrBr_2$ lydosi 643°, o SrJ_2 507° temperatūroje. Abi druskos tirpsta vandenyje ir alkoholyje; vartojamos medicinoje.

Stroncio nitratas — $Sr(NO_3)_2$ gaunamas veikiant $SrCO_3$ azoto rūgštimi. Iš vandens kristalinasi monoklininis $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$, kuris, šildomas iki 100° temp., netenka vandens. Aukštose temperatūrose jis atskelia deguonį ir virsta nitritu, o pagaliau atskelia azoto oksidus ir virsta SrO. Gerai tirpsta vandenyje:

0°	20°	100°	temp.
39,5	70,8	101 g	$Sr(NO_3)_2$/100 g vandens.

Jo netirpumas alkoholyje panaudojamas jam atskirti nuo kalcio. Stroncio nitratas vartojamas raudonos liepsnos raketoms gaminti.

Stroncio sulfatas — $SrSO_4$ randamas gamtoje kaip mineralas celestinas, kuris vartojamas kitiems stroncio junginiams ir net karbonatui gaminti. Celestinas yra dažniausiai randamas stroncio mineralas; kietumas 3, lyg. sv. 4, tirpumas vandenyje yra 11,4 mg/l l vandens (18°). Su šarminių metalų ir amonio sulfatais gamina netirpias dvigubas druskas. Aukštoje temperatūroje lydosi ir atskelia SO_3.

Iš analizės. Kokybiškai stroncis identifikuojamas iš raudono liepsnos dažymo ir iš netirpaus sulfato pasidarymo, prieš tai atskyrus barį. Stroncis išskiriamas iš tirpalo drauge su Ca ir Ba karbonatais. Kiekybiškai stroncis nustatomas pasveriant oksidą, gautą kaitinant karbonatą arba oksalatą. Kartais sveriama $SrSO_4$ pavidalu.

6. BARIS

Bario sulfatas, kaip atskira medžiaga, yra žinomas jau nuo 1602 m. Nuo to laiko iš jo buvo pradėti gaminti (kaitinant su organinėmis medžiagomis) vadinamieji šviečiantieji (fosforescuojantieji) akmenys. Bario oksidas aptiktas 1774 m. (Šele), o 1782 m. rastas mineralas viteritas ($BaCO_3$).

Baris randamas gamtoje dažniausiai mineralo sunkiojo špato — $BaSO_4$ ir viterito — $BaCO_3$ pavidalu. Metalinis baris gaunamas redukuojant BaO aliuminiu arba siliciu vakuume 1200° temperatūroje:

$$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ba.$$

Palaidas baris yra baltas, aktingas metalas. Jį laiko žibale. Degdamas ore jis virsta oksido ir nitrido mišiniu. Iš metalų oksidų jis atima deguonį, energingai skaido vandenį ir t. t. Baris tirpsta skystame amoniake virsdamas $Ba(NH_3)_6$, kuris, esant katalizatoriams, ypač platinai, virsta amidu:

$$Ba(NH_3)_6 = Ba(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2.$$

Amidas, atsargiai kaitinamas sumažintame spaudime, virsta geltonu imidu — Ba . NH.

Palaidas baris beveik nevartojamas. Pramonėje svarbiausi bario junginiai yra hidroksidas, peroksidas ir sulfatas. Laboratorijoje kaip reagentas plačiai vartojamas bario chloridas, o bario nitratas ir chloratas vartojami raketų gamyboje.

Bario junginiai. Baris savo junginiuose esti bespalvio dvivalenčio iono pavidalu. Visi tirpūs bario junginiai yra nuodingi. Bario junginiai, lygiai kaip ir patsai metalas, dažo liepsną žalia spalva. Iš mažai tirpių bario junginių pažymėtini $BaSO_4$, $BaCO_3$ ir $BaCrO_4$. Aplamai, daugelis bario junginių mažai tetirpsta vandenyje.

Bario hidridas — BaH_2 yra panašus į stroncio ir į kalcio hidridus, tik dar mažiau patvarus.

Bario oksidas — BaO gaunamas kaitinant bario nitratą. Kaitinant nepakankamai aukštoje temperatūroje, lieka BaO_2 priemaišų. Pramonėje dažnai gamina BaO, kaitindami $BaCO_3$ su anglimi:

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO.$$

Nors CO_2 spaudimas bario karbonate yra ir nedidelis, bet redukuojant anglimi iki CO, skilimas vyksta sklandžiai. BaO yra balti, smulkūs milteliai, lyg. sv. apie 5. Bario oksidas lengviau lydosi negu kalcio ar stroncio oksidai. BaO su vandeniu duoda hidroksidą:

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2 + 23{,}1 \text{ kkal.}$$

BaO kaitinamas ore (apie 500° temp.) prijungia deguonį:

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2 + 32{,}4 \text{ kkal.}$$

BaO vartojamas kaip tarpinė medžiaga bario hidroksidui ir peroksidui gauti.

Bario hidroksidas — $Ba(OH)_2$ pasidaro jungiantis BaO su vandeniu. Bevandenis hidroksidas yra balti, amorfiniai milteliai, lyg. sv. 4,5. Bario hidroksidas vandenyje tirpsta lengviau už stroncio ir kalcio hidroksidus:

0°	20°	50°	80°	temp.
1,5	3,84	11,75	90,8	g BaO/100 g vandens.

Druskos didina, o šarmai mažina jo tirpumą. Tatai yra stiprus šarmas. Iš vandens kristalinasi $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ pavidalu. Žinomas ir monohidratas. 8-hidratas gamina bespalvius kristalus kvadratinės sistemos, lyg. sv. 1,66. 78° temperatūroje susilydo savo kristalizaciniame vandenyje. 8-hidratas tirpsta vandenyje absorbuodamas šilimą (—15,2 kkal), o bevandenis — atpalaiduodamas (+ 12,3 kkal). $Ba(OH)_2$ plačiai vartojamas kaip reagentas, pvz. CO_2 identifikuojant ($BaCO_3$ nuosėdos), atskiriant magnio hidroksidą ir t. t.

Bario peroksidas — BaO_2 gaunamas kaitinant (500° temp.) BaO oro srovėje. Tai yra balti, mažai tirpūs milteliai. Su vandeniu ir su H_2O_2 gamina $BaO_2 . 8H_2O$ ir $BaO_2 . H_2O_2$ junginius. Bario peroksido vandeniniai tirpalai vienas medžiagas oksidina, o kitas redukuoja, pvz. Fe^{++} paverčia į Fe^{+++}, o gyvsidabrį redukuoja:

$$HgCl_2 + BaO_2 = Hg + BaCl_2 + O_2.$$

Su prask. rūgštimis atpalaiduoja H_2O_2:

$$BaO_2 + 2H^+ = Ba^{++} + H_2O_2.$$

Šildomas vakuume iki 500° temp. arba ore virš 700° temp. atskelia deguonį:

$$BaO_2 = BaO + \frac{1}{2}O_2.$$

Deguonies spaudimas bario perokside yra toks:

525°	720°	790° temp.
20	210	670 mm Hg.

Bario peroksido savumas atpalaiduoti deguonį aukštesnėje temperatūroje (790°) ir BaO sugebėjimas prijungti deguonį 500° temperatūroje buvo panaudotas deguoniui iš oro gauti. Dabartiniu metu deguonis gaunamas skystinant orą. Daug BaO_2 suvartojama H_2O_2 gauti. Be to, jisai vartojamas pluoštinėms medžiagoms ir šiaudams baltinti bei gaminti bario peroksikarbonatui, kuris vartojamas pramonėje stiklui nuspalvinti. Aliuminiotermijoje vartojami degtuvai yra BaO_2 ir Mg mišinys.

Bario karbonatas — $BaCO_3$ randamas gamtoje mineralo viterito pavidalu. Pramonėje jis gaminamas iš bario sulfato. $BaSO_4$ redukuojamas anglimi 700° temperatūroje ir paverčiamas sulfidu:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + CO_2.$$

Leidžiant CO_2 į vandeninį BaS tirpalą, pasidaro $BaCO_3$:

$$BaS + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2S.$$

Kaitinant $BaSO_4$ ir K_2CO_3 mišinį po spaudimu, taip pat gaunamas bario karbonatas:

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4.$$

Iš vandeninių tirpalų išsiskiria $BaCO_3$, reaguojant Ba^{++} ir CO_3^{--} ionams. Tai yra balti, smulkūs milteliai. $BaCO_3$ skilimo spaudimas (CO_2) pasiekia 1 at tik virš 1400° temp., bet jau žemesnėje temperatūroje jisai sukepa ir nustoja purumo. Todėl, vien kaiti-

nant, $BaCO_3$ yra labai sunku suskaidyti. Bario karbonato tirpumas vandenyje yra truputį didesnis negu Ca ir Sr karbonatų. Jo tirpalai dėl vykstančios hidrolizės reaguoja šarmiškai. Dėl tos priežasties, plakant $BaCO_3$ su Fe^{+++} ir Al^{+++} druskų tirpalais, nusėda tų metalų hidroksidai. Analizinėje chemijoje $BaCO_3$ vartoja kartais trivalenčiams metalams nuo dvivalenčių atskirti. Bario karbonatas vartojamas kitiems bario junginiams, lengvai lydomam, sunkiam bei smarkiai šviesos spindulius laužiančiam stiklui gaminti ir pelėms nuodyti.

Bario fluoridas — BaF_2 gaunamas veikiant HF rūgštimi bario hidroksidą arba bario karbonatą. Tai yra mažai tirpi druska. 100 g vandens tirpsta 0,16 g BaF_2. Maži, permatomi BaF_2 kristalai turi lyg. sv. 4,83, lyd. temp. 1353° ir vir. temp. 2260°.

Bario chloridas — $BaCl_2$ gaunamas tirpinant viteritą druskos rūgštyje arba redukuojant bario sulfatą anglimi ir gautą BaS kaitinant su kalcio chloridu:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO;$$
$$BaS + CaCl_2 = CaS + BaCl_2.$$

Bevandenė druska (lyd. temp. 960°) mažai tetirpsta etilo alkoholyje, geriau tirpsta metilo alkoholyje (2,2), bet gerai tirpsta vandenyje:

0°	10°	20°	50°	100°	104°	temp.
31,5	33	36	43,5	59	60	g $BaCl_2$/100 g vandens.

Iš vandens tirpalo kambario temperatūroje kristalinasi $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Tatai yra bespalvės, ore patvarios, rombinės plokštelės, lyg. sv. 3,06. Šildomas dihidratas virsta monohidratu, kuris aukštesnėje temperatūroje atskelia ir paskutinę vandens molekulę. Bario chloridas vartojamas gipsingam garo katilų vandeniui minkštinti ir kaip reagentas laboratorijose, ypač SO_4^{--} identifikuoti ir kiekybiškai jam nustatyti. Įsidėmėtina, kad jisai yra nuodingas; priešnuodžiu reikia vartoti natrio sulfato (glauberio druskos) tirpalą.

Bario bromidas — $BaBr_2$ gaunamas tirpinant $Ba(OH)_2$ arba $BaCO_3$ bromo vandenilio rūgštyje. Bevandenė druska yra balta masė, lyg. sv. 4,79, lyd. temp. 847°. $BaBr_2$ labai gerai tirpsta vandenyje:

0°	20°	100°	temp.
98	104	149	g $BaBr_2$/100 g vandens.

Iš vandeninių tirpalų kristalinasi $BaBr_2 . 2H_2O$. Metilo alkoholyje $BaBr_2$ taip pat gerai tirpsta, etilo alkoholyje sunkiau (3 : 100). CO_2 skaido vandeninius $BaBr_2$ tirpalus oro deguonies įtakoje:

$$BaBr_2 + CO_2 + \frac{1}{2}O_2 = BaCO_3 + 2Br.$$

Bario jodidas — BaJ_2 gaunamas $Ba(OH)_2$ arba $BaCO_3$ tirpinant HJ rūgštyje. Bevandenė druska yra balta masė, lyg. sv. 4,92. Vandenyje ji gerai tirpsta:

0°	20°	100°	temp.
170	200	270 g	BaJ_2/100 g vandens.

Iš vandens kristalinasi su 1—7 H_2O molekulėm. $BaJ_2 . 2H_2O$ yra izomorfinis su bario bromidu ir chloridu. Etilo alkoholyje BaJ_2 taip pat neblogai tirpsta.

Bario nitratas — $Ba(NO_3)_2$ gaunamas tirpinant viteritą arba $BaSO_4$ redukcijos produktą BaS azoto rūgštyje. Bevandenė druska kristalinasi taisyklingais oktaedrais, lyg. sv. 3,24, lyd. temp. 575°. Bario nitratas netirpsta alkoholyje, bet neblogai tirpsta vandenyje:

10°	20°	100°	temp.
7	9,2	32,2 g	$Ba(NO_3)_2$/100 g vandens.

Žemiau 12° temp. egzistuoja dihidratas. Aukštoje temperatūroje bario nitratas suskyla ir virsta BaO. $Ba(NO_3)_2$ vartojamas BaO ir BaO_2 gauti bei sprogstančių medžiagų ir raketų (žaliai liepsnai) gamyboje.

Bario sulfatas — $BaSO_4$ randamas gamtoje gana paplitusio mineralo sunkiojo špato arba b a r i t o pavidalu; kietumas 3, lyg. sv. 4,48. Bario sulfatas beveik netirpsta vandenyje (0,22 mg/100 g vandens 18° temp.). Stipriosios rūgštys padidina jo tirpumą. Konc. H_2SO_4 tirpina apie 11% $BaSO_4$. Analizinėje chemijoje $BaSO_4$ pavidalu nustatomas baris ir sulfatai. Nusėsdamas bario sulfatas, ar tai dėl adsorbcijos ar dėl mišrių kristalų pasidarymo, labai užsiteršia Fe^{++}, Al^{+++} ir Cr^{+++} druskomis. $BaSO_4$ yra visiškai patvarus ore, todėl jis vartojamas kaip balti dažai. Kadangi jo dengiamoji galia yra nedidelė, tai jis tik primaišomas prie kitų dažų. Kiti balti dažai, vadinamasis l i t o p o n a s, gaunami maišant bario sulfidą su cinko sulfatu:

$$BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS.$$

Šildomas mišinys pavirsta gražiais dažais. Be dažų gamybos, $BaSO_4$ vartojamas dar popieriui bei kitokiems fabrikatams sunkinti ir rentgenografijoje, nes sulaiko Rentgeno spindulius.

Bario sulfidas — BaS gaunamas redukuojant anglimi $BaSO_4$ aukštoje temperatūroje. Tai yra balti milteliai. Nuo mažų kitų metalų priemaišų jis fosforescuoja. Jo hidratas $BaS \cdot 6H_2O$ yra patvarus iki 100° temp. Verdantis vanduo hidrolizina BaS:

$$2BaS + 2H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + Ba(HS)_2.$$

Bario sulfidas gaunamas kaip tarpinė medžiaga, gaminant bario junginius iš bario sulfato. BaS vartojamas išskirti šviną iš vynuogių rūgšties ir arseną iš sieros rūgšties. Pridėtas į rūgštis BaS atpalaiduoja sieros vandenilį, kuris nusodina šviną ir arseną netirpių sulfidų pavidalu, o baris nusėda netirpaus tartarato arba sulfato pavidalu.

Iš analizės. Kokybinėje analizėje baris išskiriamas karbonatais iš tirpalų drauge su Ca ir Sr ir identifikuojamas netirpaus sulfato arba chromato pavidalu. Dažnai Ba pažįstamas iš žalio liepsnos nudažymo. Kiekybiškai baris nustatomas pasveriant jį $BaSO_4$ pavidalu.

7. RADIS

Tiriant urano radioaktingumo reiškinius (Pieras ir Marija Kiuri, 1898 m.) buvo pastebėta, kad urano mineralai turi didesnį radioaktingumą, negu gryni urano junginiai. Tuo būdu buvo įtarta esant tuose mineraluose šalia urano kokio tai kito, daugiau už uraną radioaktingo, elemento. Vyrui ir žmonai Kiuri pavyko išskirti iš U_3O_8 tą radioaktingąją medžiagą, kuri ir buvo pavadinta r a d ž i u.

Radis yra radioaktingo urano skilimo produktas, todėl jis randamas labai mažais kiekiais visuose urano mineraluose. Paprastai 3 000 000 urano mineralo dalių yra ne daugiau vienos radžio dalies.

Svarbiausieji urano mineralai, iš kurių gaunamas radis, yra vadinamoji s m a l o s r ū d a — U_3O_8, k a r n o t i t a s — $K.UO_2\ VO_4 . 1{,}5H_2O$ ir a u t u n i t a s — $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$. Radžiui gauti žaliavų yra Tarybų Sąjungoje, Belgų Kongo, Čekijoje, Kolorado (Amerikoje) ir kitur.

Gavimas. Radis labai panašus į barį, tai jis išskiriamas iš ištirpintų urano mineralų drauge su bariu. Kai urano mineraluose Ba nėra ar tėra permažai, tai tyčia pridedama tirpių bario druskų. Radis nuo bario atskiriamas

frakciniai kristalinant jų chloridus arba bromidus. Palaidas radis gaunamas elektrolizinant $RaCl_2$ gyvsidabrio katodu. Iš gautos Ra amalgamos gyvsidabris nudestiliuojamas vandenilio srovėje.

Savumai. Radis panašus į barį, o jo junginiai panašūs į bario junginius. Radžio junginiai dažo liepsną raudonai. Svarbiausieji radžio junginiai yra tokios sudėties:

hidroksidas — $Ra(OH)_2$, nitratas — $Ra(NO_3)_2$,
chloridas — $RaCl_2$ arba $RaCl_2 . 2H_2O$, sulfatas — $RaSO_4$,
bromidas — $RaBr_2$ arba $RaBr_2 . 2H_2O$, karbonatas — $RaCO_3$.

$RaSO_4$ tirpumas yra 10 sykių mažesnis už $BaSO_4$ tirpumą, $RaCl_2$ tirpsta prask. druskos rūgštyje blogiau už $BaCl_2$. Kadangi radžio preparatai yra radioaktingi, tai jų hidratinis vanduo ir drėgmė suskyla į elementus (H_2 ir O_2), kurie gali sprogti. $RaBr_2$ oro įtakoje atpalaiduoja bromą ir virsta hidroksidu. Patvariausias ir mažiausiai pavojingas radžio junginys yra $RaSO_4$. Radžio preparatai vartojami mokslo tiriamiesiems darbams ir medicinoje vėžiui gydyti.

8. CINKAS

Kadangi cinko gavimas iš mineralų yra nelengvas, tai cinkas pažintas, palyginti, vėlai. Europoje didesniais kiekiais cinkas pradėtas gauti Silezijoje 1798 m. Tačiau Indijoje ir Kinijoje cinkas buvo jau seniai žinomas. Cinko lydiniai su variu, pvz. misingis, buvo žinomas jau ir žiloje senovėje.

Svarbiausias cinko mineralas yra sfaleritas — ZnS. Iš kitų cinko mineralų paminėtini — cinkitas — ZnO, franklinitas — $ZnFe_2O_4$, kalaminas — $Zn_2SiO_4 . H_2O$ ir cinko špatas, arba smitsonitas — $ZnCO_3$. Cinko mineralų randama Urale, Kazachstane, Kaukaze, Silezijoje, Anglijoje, Belgijoje, Australijoje ir kituose kraštuose.

Gavimas. Cinkas gaminamas redukuojant koksu jo oksidinius mineralus:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Sulfidiniai mineralai, kaip paprastai, kaitinant ore paverčiami oksidais:

$$ZnS + \frac{3}{2}O_2 = ZnO + SO_2 + 114{,}5 \text{ kkal}.$$

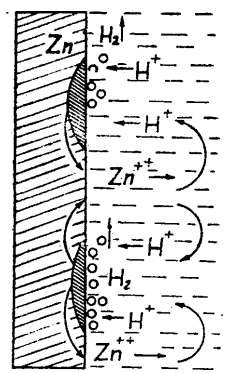
Atsipalaiduojantis SO_2 suvartojamas H_2SO_4 gaminti, o ZnO redukuojamas koksu. Redukuojama aukštoje temperatūroje, to-

dėl cinkas išlekia garais ir kondensuojasi aušintuvuose. Techninis cinkas visuomet turi švino (iki 1%) ir kitų metalų priemaišų. Cinkas valomas destiliuojant.

Savumai. Cinkas yra melsvai baltas, blizgantis metalas; kietumas 2,5, lyg. sv. 7,14, lyd. temp. 419,4°, vir. temp. 905,7°. Ore cinkas nustoja blizgėjęs, nes apsitraukia oksido plėvele. Kambario temperatūroje cinkas yra, palyginti, trapus; 100—150° temperatūroje esti kalus, o virš 200° temp. jis tampa tiek trapus, kad lengvai duodasi sutrinamas į miltelius. Į metalinio cinko savumus labai atsiliepia net ir maži kitų metalų priemaišų kiekiai. Cinko normalinis potencialas yra — 0,758 V, todėl jis lengvai reaguoja su rūgštimis ir išstumia vandenilį:

$$Zn + 2H^+ = Zn^{++} + H_2.$$

Vanduo mažai teveikia cinką, bet jisai tirpsta šarmų, amoniako ir amonio druskų tirpaluose.



25 pav. Cu įtaka į cinko tirpimą

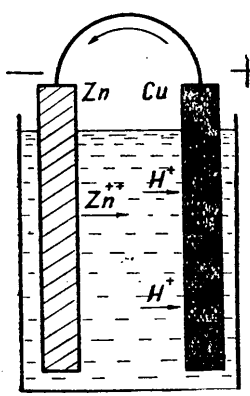
Labai grynas cinkas pamažu tetirpsta rūgštyje, bet, pridėjus truputį vario druskų, pradeda greitai tirpti. Mat cinko išstumtas varis nusėda kai kuriose cinko paviršiaus vietose, sudaro galvanines poras ir atsiradusios vietinės elektros srovės labai pagreitina reakciją. Tatai vaizduoja 25 pav. Panašiai kaip varis elgiasi ir kiti, daugiau už cinką taurūs, metalai, pvz. Pt, Au, Ag ir įvairios techniniame cinke esančios kitų metalų priemaišos. Taurių metalų buvimo vietoje atsipalaiduoja vandenilis, o švarus cinko paviršius greitai tirpsta. Kai cinko paviršiuje nėra taurių metalų (nesusidaro vietinių srovių), tai vandenilis atsipalaiduoja visame cinko paviršiuje, sudaro dujų plėvelę, nutraukia metalo paviršiaus kontaktą su rūgštimi ir sustabdo reakciją. Amalgamuojant cinko paviršių, pašalinama priemaišų įtaka, nes nebegali susidaryti vietiniai galvaniniai elementai.

Cinko tirpimą vandenyje sulaiko ne kas kita kaip jo netirpaus hidroksido pasidarymas.

Tirpstant cinkui prask. HCl arba H_2SO_4, atsipalaiduoja apie 18,5 kkal vienam gramekvivalentui cinko. Cinkui tirpstant prask. HNO_3, atsipalaiduojąs atominis vandenilis redukuoja HNO_3 iki azoto oksidų ir net iki amoniako, o patsai virsta vandeniu. Tirpstant cinkui konc. H_2SO_4, atsipalaiduoja ne H_2, bet SO_2. Iš prask. H_2SO_4 atsipalaiduojantis vandeniiis turi H_2S ir SO_2 priemaišų.

Kaitinamas ore cinkas sudega šviesia, mėlynai žalia liepsna iki ZnO. Raudonoje kaitroje vandens garai arba CO_2 taip pat oksidina cinką. Su drėgnais halogenais cinkas greitai reaguoja, o su sausais — iš lėto. H_2S reaguoja su cinku, bet pasidaręs ZnS apsaugo metalą nuo tolesnio H_2S veikimo.

Sulydytas cinkas maišosi bet kuriais santykiais su daugeliu metalų, pvz. su Cu, Ag, Au, Mg, Hg, Cd, Fe, Ni, Al, Sn, Sb, As. Kietas cinkas gamina su metalais homogeniškus mišinius labai ribotuose santykiuose. Cinkas gamina intermetalinių junginių su daugeliu metalų.



26 pav. Galvaninis elementas

Vartojimas. Daug cinko suvartojama geležinei skardai cinkuoti (stogams, kibirams, vamzdžiams ir t. t.), nes cinkas apsaugo geležį nuo rūdijimo. Nemažai cinko suvartojama galvaniniams elementams. Galvaninis elementas schemiškai pavaizduotas *26* pav. Laboratorijoje cinko lazdelės arba gabaliukai vartojami vandeniliui iš rūgščių gauti, o cinko milteliai — kaip reduktorius. Gaunant auksą cianidų metodu, cinkas vartojamas auksui iš cianidų išstumti. Cinkas įeina į daugelį lydinių, pvz. misingį, tombaką, alpagą ir kitus. Kai kurie cinko junginiai vartojami kaip dažai, pvz. cinko balta — ZnO, litoponas ($ZnS + BaSO_4$). $ZnCl_2$ ir $ZnSO_4$ vartojami medicinoje kaip antiseptikai.

Cinko junginiai nėra labai nuodingi, nes tik didesni jų kiekiai sukelia rimtus susirgimus.

Cinko junginiai. Cinkas junginiuose esti dvivalentis, bespalvis jonas. Cinko hidroksidas yra amfoterinė medžiaga. Iš cinko druskų gerai vandenyje tirpsta tik chloridas, nitratas, sulfatas ir acetatas. Kai kurie netirpūs cinko junginiai ištirpsta pasidarant kompleksams, pvz. $Zn(OH)_2$ ištirpsta amoniake.

Cinko oksidas — ZnO randamas gamtoje kaip mineralas c i n k i t a s, kurio raudona spalva priklauso nuo mangano priemaišų. Grynas ZnO yra baltas, bet aukštoje temperatūroje pagelsta; kristalinasi heksagonalinėn sistemon; lyg. sv. 5,78, kietumas 4,5, lyd. temp. 1260°. ZnO gaminamas deginant cinką ore. Vartojamas kitiems cinko junginiams, dažams, pudroms, kitams ir plasteriams (Zn muilui) gauti.

Destiliuojant cinką atvirame ore, gautas ZnO esti labai smulkus. Jis vartojamas kaip balti dažai (cinko balta). Medicinoje vartojamas ZnO gaminamas maišant cinko sulfato ir natrio karbonato tirpalus ir kaitinant nufiltruotą bazinį cinko karbonatą.

Maišant ZnO su cinko chlorido tirpalu, gaunamas greit kietėjantis cementas:

$$ZnO + ZnCl_2 + H_2O = 2Zn \,.\, OH \,.\, Cl.$$

Maišant ZnO su fosforo rūgšties tirpalu, gaunama kieta bazinio cinko fosfato masė, vartojama dantims plombuoti.

Cinko hidroksidas — $Zn(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais cinko druskų tirpalus. Tai yra balti, amfoteriniai milteliai, tirpūs šarmų arba amoniako pertekliuje ir rūgštyse. Tirpumas rūgštyse vyksta dėl neutralinimo; tirpstant šarmuose pasidaro cinkatai, o tirpstant amoniake — kompleksiniai junginiai:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{++} + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + OH^- = Zn(OH)_3^-;$$
$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = Zn(NH_3)_4^{++} + 2OH^-.$$

Cinko hidroksidas šiek tiek tirpsta ir amonio druskų tirpaluose, nes nusistačiusi pusiausvyra duoda amoniako ir vandenilio ionų:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+,$$

o cinko hidroksidas (tirpale) reaguoja ir su amoniaku ir su H^+:

$$2NH_3 + Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{++} + 2H_2O.$$

Cinko karbonatai. $ZnCO_3$ randamas gamtoje mineralo c i n k o š p a t o pavidalu. Natūralus $ZnCO_3$ esti paprastai nuo priemaišų spalvotas. Grynas $ZnCO_3$ gaunamas veikiant hidrokarbonatais CO_2 prisotintus cinko druskų tirpalus arba veikiant CO_2 vandenyje suspenduotą $Zn(OH)_2$. Tai yra vandenyje netirpūs, balti milteliai, lyg. sv. 4,4. Vanduo iš lėto jį verčia baziniu karbonatu (hidrolizė). 150° temperatūroje jis pradeda atskelti CO_2. Bazinio cinko karbonato sudėtis išreiškiama apytikre $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$ formule. Jisai gaunamas baltų miltelių pavidalu, veikiant soda cinko druskų tirpalus.

Cinko chloridas — $ZnCl_2$ gaunamas tirpinant ZnO, ZnS arba palaidą metalą druskos rūgštyje arba veikiant Zn ar ZnS chloru. $ZnCl_2$ yra balta, labai higroskopinė medžiaga, lyd. temp. 730°. Iš vandens kristalinasi virš 28° temp. be vandens, o žemesnėje temperatūroje gamina įvairius hidratus Tirpsta vandenyje atpalaiduodamas šilimą (15,6 kkal/g-mol.) ir duodamas rūgštų tirpalą (hidrolizė). Cinko chloridas tirpsta metilo ir etilo alkoholiuose, glicerine, eteryje, etilo acetate, acetone, aniline, piridine ir kituose organiniuose skysčiuose. Cinko chloridas lengvai gamina dvigubas druskas su šarminių metalų chloridais $M^I_2ZnCl_4$ tipo. Su HCl taip pat žinomi dvigubi junginiai, pvz. $2ZnCl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$. Cinko chloridas vartojamas kaip vandens sugėrėjas, gaminant organinius preparatus, medicinoje vartojamas kaip antiseptikas. Be to, $ZnCl_2$ impregnuojamas medis, norint apsaugoti jį nuo puvimo. Lituojant vartojamas $ZnCl_2$ tirpalas metalų paviršiui nuvalyti nuo oksidų; aukštesnėj temperatūroj vykstant hidrolizei atsipalaidavusi HCl ištirpina metalų oksidus, o švariame metalų paviršiuje prikimba SnPb lydinys. Tam pačiam reikalui plačiai naudojama dviguba $(NH_4)_2ZnCl_4$ druska.

Cinko fluoridas, bromidas ir jodidas yra panašūs į chloridą, bet nėra su juo izomorfiniai. Be to, ZnJ_2 yra geltonas, o ZnF_2 mažai tirpus. Cinko bromidas ir jodidas vartojami medicinoje.

Cinko nitratas — $Zn(NO_3)_2$ žinomas su 3, 6 ir $9H_2O$ molekulėmis. Paprastose sąlygose $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$ patvarus; lyg. sv. 2,07, lyd. temp. 36,4°. 100 g vandens 18° temp. tirpsta 115 g $Zn(NO_3)_2$. Cinko nitratas gaunamas tirpinant Zn, ZnO ar ZnS azoto rūgštyje.

Cinko nitritas — $Zn(NO_2)_2$ išsiskiria iš cinko druskų tirpalų veikiant $NaNO_2$. Tai yra nepatvari medžiaga. Su šarminių metalų nitritąis gamina dvigubas, geltonas druskas.

Cinko sulfatas — $ZnSO_4$ gaunamas tirpinant cinko liekanas sieros rūgštyje arba atsargiai kaitinant ZnS atvirame ore:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2;$$
$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4.$$

Iš vandeninių tirpalų žemiau 39° temp. kristalinasi rombinės, blizgančios $ZnSO_4 . 7H_2O$ prizmės, izomorfinės su atitinkama magnio druska. Vandenyje tirpsta taip:

0°	18°	100° temp.
41,7	52,7	78,6 g $ZnSO_4$/100 g vandens.

Staiga pašildytas heptahidratas susilydo savo kristalizaciniame vandenyje, o laikomas ore — netenka vandens. Heptahidratas duoda mišrius kristalus ne tik su atitinkama magnio druska, bet ir su kitų metalų sulfatais, tik ne bet kuriais santykiais; esant Cu nuo 0 iki 3 mol. %, pasidaro bespalviai, rombiniai kristalai; nuo 16 iki 33 Cu mol. % — melsvi monoklininiai kristalai, o esant Cu nuo 84 iki 100 mol. % — mėlyni triklininiai kristalai.

Virš 39° temp. cinko sulfatas kristalinasi iš vandens $ZnSO_4 . 6H_2O$, o virš 70° temp. — $ZnSO_4 . H_2O$ pavidalu. Atsargiai šildant $ZnSO_4 . 7H_2O$, atskyla iš pradžių $6H_2O$, o paskutinė H_2O molekulė atskyla tik virš 240° temp. $ZnSO_4 . 7H_2O$ tirpsta vandenyje absorbuodamas šilimą (— 4,3 kkal.), o tirpdamas $ZnSO_4 . H_2O$ atpalaiduoja šilimą (5,6 kkal.). Iš karštos konc. sieros rūgšties kristalinasi $ZnSO_4 . H_2SO_4$, o iš šarminių metalų sulfatų tirpalų kristalinasi $M'_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$ tipo dvigubos druskos.

Cinko sulfatas yra svarbiausia cinko druska. Jisai vartojamas baltiesiems cinko dažams gaminti, medžiui impregnuoti, medicinoje, metalams cinkuoti ir t. t.

Cinko sulfitas — $ZnSO_3$ pasidaro baltų nuosėdų, turinčių kristalizacinio vandens, pavidalu, veikiant cinko druskų tirpalus Na_2SO_3 tirpalu arba veikiant SO_2 vandenyje suspenduotą ZnO arba $ZnCO_3$.

Cinko sulfidas ZnS yra paplitęs gamtoje mineralo s f a l e r i t o pavidalu. Natūralus ZnS yra geležies sulfido priemaišų nudažytas tamsia spalva. Veikiant sulfidais vandeninius cinko druskų tirpalus, išsiskiria baltas, amorfinis ZnS. Naujai pagamintas ZnS lengvai tirpsta stipriose prask. rūgštyse, bet su laiku „sensta" ir tampa sunkiau tirpus. Jis lengvai virsta koloidu. Šildomas amorfinis ZnS sieros vandenilio atmosferoje po spaudimu, virsta kristaliniu (cinko blizgutis), o šildant H_2 arba H_2S srovėje, pasidaro aukštoje temperatūroje patvari modifikacija — v u r c i t a s. Virimo temperatūra yra 1020°. Trinamas vurcitas virsta cinko blizgučiu. Kristalinio ZnS lyg. sv. 4,09, kietumas 4, tirpumas vandenyje $7 \cdot 10^{-6}$ molių litre. Naujai pagaminto ZnS tirpumas yra apie 10 kartų didesnis.

ZnS vartojamas kaip baltas dažas, dažniausiai vadinamojo litopono pavidalu, t. y. mišinys, gaunamas maišant BaS su $ZnSO_4$:

$$BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4.$$

Litoponas yra pigus, nenuodingas ir nejautrus H_2S, bet jo dengimo galia yra mažesnė negu ZnO arba bazinio Pb karbonato. Sulydytas arba sublimuotas ZnO su pėdsakais kitų metalų, pvz. Mn, Cu sulfidų, tamsoje švyti (po nušvietimo). Švyti ir nuo Rentgeno spindulių, todėl vartojamas Rentgeno ekranams gaminti. Jo švytėjimą sužadina ir radioaktingas skilimas. Tamsoje šviečiantiems laikrodžių rodikliams ir valandų skaitmenims aptepti vartojama masė turi 10-iai g ZnS apie 1 mg Ra arba mezotorio.

Cinko cianidas $Zn(CN)_2$ pasidaro baltų nuosėdų pavidalu, veikiant cianidais cinko druskų tirpalus. Cianidų pertekliuje pasidaro tirpūs $M^I_2Zn(CN)_4$ ir $M^IZn(CN)_3$ dvigubi cianidai. Cinko cianidas lengvai sudaro koloidinius

tirpalus, jisai, nors ir netirpus vandenyje, yra nuodingas. Zn ir Cu dvigubų cianidų mišinys vartojamas galvanoplastikoje, padengiant metalus misingiu.

Cinko acetatas — $Zn(CH_3COO)_2$ gaunamas tirpinant ZnO acto rūgštyje. Iš vandens kristalinasi hidratas monokliniių plokštelių pavidalu; lyg. sv. 1,73. Iš acto rūgšties kristalinasi bevandeniai oktaedrai; lyg. sv. 1,84. lyd. temp. 242°. Sumažintame spaudime sublimuojasi neskildamas. Vandenyje gerai tirpsta (1 : 3). Vartojamas medicinoje.

Cinko silikatai. Orto druska randama gamtoje mineralo v i l e m i t o — Zn_2SiO_4 pavidalu. $Zn_2SiO_4 . H_2O$ taip pat randamas gamtoje. Jisai atskelia vandenį tik raudonoj kaitroj. Cinko ortosilikatas gaunamas ir laboratorijoje. Cinko metasilikatas — $ZnSiO_3$ pasidaro lydant ZnO ir SiO_2. Veikiant tirpiais silikatais cinko druskų tirpalus, gaunamos nuosėdos turi nepastovią sudėtį.

Iš analizės. Cinkas kokybiškai atskiriamas nuo Co ir Ni, tirpinant jo sulfidą — ZnS prask. HCl; nuo Fe ir Mn, tirpinant jo hidroksidą — $Zn(OH)_2$ šarmuose, o nuo Al ir Cr, tirpinant jo hidroksidą amoniake. Cinkui būdinga balta jo sulfido spalva. Kiekybinėje analizėje cinkas nusodinamas $Zn(NH_4)PO_4$ pavidalu ir pasveriamas; kartais nuosėdos kaitinamos ir sveriama pirofosfatas — $Zn_2P_2O_7$.

9. KADMIS

Kadmio junginiai pradėti skirti nuo cinko junginių tik 1817 m. Buvo pastebėta, kad kaitinamas $ZnCO_3$ virto rudu oksidu nors ir neturėjo geležies priemaišų. Be to, ištirpinus ZnO sieros rūgštyje ir veikiant sieros vandeniliui, buvo gautas geltonas sulfidas (nesant As). Tuo būdu kilo įtarimas, kad cinko junginiuose yra nežinomas elementas, duodantis rudą oksidą ir geltoną sulfidą.

Kadmis randamas gamtoj kaip cinko palydovas, nes cinko sulfidas beveik visada turi kadmio. Atskiri kadmio mineralai, pvz. CdS arba CdO yra labai reti.

Gavimas. Kadmis, kaip pašalinis produktas, gaunamas cinko gamyboje, nes kadmis yra lakesnis ir koncentruojasi pirmosiose cinko destiliato porcijose. Galutinis kadmio atskyrimas nuo cinko nėra jau toks paprastas, nes grynam kadmiui gauti tenka

kombinuoti įvairius metodus, pvz. destiliaciją vandenilio srovėje, elektrolizę ir kadmio išstūmimą cinku:

$$Cd^{++} + Zn = Cd + Zn^{++}.$$

Tarybų Sąjungoje kadmis gaunamas Sibire ir Uzbekistane iš įvairių cinko bei švino sulfidų.

Savumai. Kadmis yra baltas, blizgantis metalas. Ore jis apsitraukia oksido plėvele ir tampa blausus. Kadmis yra minkštas ir kalus, jį lengva piauti peiliu; lydosi 320,9° temp., verda 767° temp., vakuume subiimuojasi jau 164° temp. Kadmio garai yra vienatominės dujos. Kadmio elektrinis laidumas sudaro 22% Ag laidumo. Jis kristalinasi heksagonalinėn sistemon. Kadmis, kaitinamas ore, sudega raudona liepsna iki CdO:

$$Cd + \frac{1}{2}O_2 = CdO + 65{,}2 \text{ kkal.}$$

Rūgščių atžvilgiu kadmis elgiasi panašiai į cinką. Aplamai, jis yra panašus į cinką, tik mažiau metališkas.

Vartojimas. Kadmis vartojamas žemos lydimosi temperatūros lydiniams gaminti; pvz. lydinys iš 50% Sn, 25% Pb ir 25% Cd lydosi 149° temperatūroje. Yra žinomi kadmio lydiniai, besilydanticji žemiau 100° temp. Be to, kadmis vartojamas normaliniams elementams gaminti. Kadmio sulfidas — CdS vartojamas kaip geltonas dažas, $CdSO_4$ vartojamas normaliniams elementams gaminti, $CdBr_2$ ir CdJ_2 — fotografijoje, o kai kurie kadmio junginiai vartojami net medicinoje.

Kadmio junginiai yra labai panašūs į cinko junginius. Savo junginiuose kadmis yra bespalvis dvivalentis ionas; tik kadmio oksidas yra rudas, o sulfidas geltonas; jis, priešingai cinko sulfidui, netirpsta praskiestose stipriose rūgštyse Stipriųjų rūgščių kadmio druskos tirpsta vandenyje ir yra nuodingos. Kadmio druskos nepilnai disocijuoja į ionus; jo ionas yra linkęs sudaryti kompleksus, pvz. CdX_3^-, CdX_4^{--}, CdX_5^{---} ir CdX_6^{----}. Čia X reiškia vienvalentę neigiamą grupę. Kadmio ionas gali prijungti neutralias molekules, pvz. NH_3. Tuo aiškinamas netirpių kadmio junginių tirpimas amoniake Su amoniaku pasidaro visų daž-

niausiai $Cd(NH_3)_4^{++}$ ionas, bet yra žinomi kompleksai net su $12NH_3$. Yra žinomos ir bazinės kadmio druskos, pvz. Cd . OH . Cl.

Kadmio oksidas CdO. Rudų CdO miltelių pasidaro degant kadmiui ore. Kaitinamas CdO deguonies srovėje, virsta raudonais kubais, lyg. sv. 8,15. Kartais randamas natūralus CdO yra juodų, blizgančių oktaedrų pavidalo. 700° temperatūroje CdO sublimuojasi nesilydydamas, o aukštesnėje temperatūroje atskelia deguonį. H_2 srovėje CdO redukuojasi jau 300° temperatūroje. Anglis arba CO redukuoja CdO tik 700° temp. Vandens litras (esant CO_2) tirpina apie 5 mg CdO.

Kadmio hidroksidas — $Cd(OH)_2$ yra balti milteliai, pasidarantieji veikiant šarmais kadmio druskų tirpalus. Vandenyje ir šarmuose netirpsta, bet tirpsta rūgštyse ir amoniake.

Kadmio karbonatas — $CdCO_3$ pasidaro maišant kadmio druskų ir karbonatų tirpalus. Tai yra balti milteliai, kurie šildomi su amonio karbonato tirpalu užlydytame vamzdyje iki 170° temp., virsta kristalais; lyg. sv. 4,96. Kaitinamas $CdCO_3$ suskyla į oksidus; 357° temperatūroje CO_2 spaudimas pasiekia 1 at.

Kadmio chloridas — $CdCl_2$ gaunamas šildant kadmį arba CdO chloro srovėje. Bevandenė druska yra bespalvė, permatoma masė; lyg. sv. 4,05; lyd. temp. apie 565°; vir. temp. 964°. Gerai tirpsta vandenyje (1,1 : 1). Iš vandens kristalinasi su 1—4 H_2O. 120° temp. virsta bevandene druska. Vandeniniai $CdCl_2$ tirpalai gaunami tirpinant kadmį druskos rūgštyje. Kai kuriuose organiniuose skysčiuose $CdCl_2$ taip pat truputį tirpsta, pvz. etilo alkoholyje (1,5 : 100), metilo alkoholyje (1,7 : 100), etilo acetate ir acetone.

Kadmio bromidas — $CdBr_2$ pasidaro kaitinant kadmį bromo garuose arba virinant bromo vandenyje. Jis yra labai panašus į chloridą. Bevandenė druska yra baltos plokštelės; lyg. sv. 5,2; lyd. temp. apie 570°; vir. temp. 863°.

Kadmio jodidas — CdJ_2 žinomas tik bevandenis. Gaunamas veikiant kadmį jodu, esant H_2O, arba tirpstant CdO ar $CdCO_3$ prask. HJ rūgštyje. Jo bespalvių kristalų lyg. sv. 5,7, lyd. temp. apie 385°, vir. temp. apie 715°. Jis gerai tirpsta vandenyje (8,5 : 10).

Kadmio nitratas — $Cd(NO_3)_2$ pasidaro tirpstant $CdCO_3$ azoto rūgštyje. Iš vandens kristalinasi su $4H_2O$, bet yra žinomi kristalai su 2 ir su $9H_2O$. Tetrahidratas yra higroskopinis; jo lyg. sv. 2,45. Jisai susilydo savo kristalizaciniame vandenyje 59,3° temp. 100 g vandens tirpsta 127 g $Cd(NO_3)_2$.

Kadmio nitritas pats yra nepatvarus, bet jisai gamina patvarius dvigubus nitritus, pvz. gelsvą $K_2Cd(NO_2)_4$.

Kadmio sulfatas — $CdSO_4$ gaunamas tirpinant kadmį arba $CdCO_3$ prask. H_2SO_4. Iš vandens kristalinasi paprastai bespalvės, monoklininės $3CdSO_4 . 8H_2O$ prizmės, lyg. sv. 3,09; yra žinomas mono- ir heptahidratas. Esant sieros rūgščiai, kristalinasi bevandenės druskos rombinės prizmės, lyg. sv. 4,7. 100 g vandens (18° temp.) tirpsta 76,2 g $CdSO_4$. Iš pradžių tirpumas didėja su temperatūra, o nuo 73,5° ima staiga mažėti; 100 g vandens 100° temp. tirpsta 60,8 g $CdSO_4$. Su Cu ir Fe(II) sulfatais gamina mišrius kristalus, o su $MgSO_4$ — dvigubą $MgSO_4 . CdSO_4 . 12H_2O$ druską. Žinomos dvigubos druskos ir su šarminių metalų sulfatais, pvz. $K_2Cd(SO_4)_2 . 6H_2O$. 700° temp. kadmio sulfatas pradeda sublimuotis ir iš dalies suskyla. Kadmio sulfatas vartojamas kitiems kadmio junginiams gauti, ir, be to, normaliniams elementams gaminti.

Kadmio sulfidas — CdS pasidaro geltonų nuosėdų pavidalu, leidžiant H_2S į kadmio druskų tirpalus. Gamtoje jisai randamas labai retai; jo lyg . sv. 4,8. Jisai tirpsta konc. rūgštyse. Karštoje prask. azoto rūgštyje (oksidintojas) jis taip pat ištirpsta. Vartojamas kaip geltonas dažas.

Kadmio cianidas $Cd(CN)_2$ pasidaro baltų miltelių pavidalu veikiant kadmio druskų tirpalus cianidais:

$$Cd^{++} + 2CN^- = Cd(CN)_2.$$

$Cd(CN)_2$ tirpsta stipriose rūgštyse ir cianidų tirpaluose pasidarant kompleksiniams cianidams:

$$Cd(CN)_2 + 2CN^- = Cd(CN)_4^{--}.$$

Iš kompleksinio cianido tirpalo sieros vandenilis išskiria CdS. Kompleksiniai Cd cianidai vartojami elektrolitiškai išskiriant kadmį.

Kadmio rodanidas — $Cd(CNS)_2$ pasidaro tirpinant $CdCO_3$ rodano rūgštyje. Garinant tirpalą, išsiskiria bespalviai kristalai. Su kitų metalų rodanidais duoda dvigubas druskas — dažniausiai $M^I_2[Cd(CNS)_4 (H_2O)_2]$ tipo.

Kadmio autokompleksai. Elektrinio laidumo, osmotinio spaudimo ir kt. matavimai, atlikti kadmio halogenidų tirpaluose, rodo, kad Cd druskų tirpiniai sudaro autokompleksus, pvz. $Cd[CdCl_3]_2$. Ypatingai stiprų palinkimą sudaryti autokompleksus rodo kadmio jodidas. Pasidarant autokompleksams, sumažėja ionų koncentracija tirpale ir tuo pačiu sumažėja ekvivalentinis laidumas, osmotinis spaudimas ir t. t.

Iš analizės. Kokybinėje analizėje kadmis išskiriamas iš tirpalų geltono sulfido pavidalu drauge su variu. Kadmis atskiriamas nuo vario amoniakiniame tirpale perchlorato pavidalu; kompleksinių cianidų tirpale jisai nusodinamas sieros vandeniliu.

Kiekybinėje analizėje kadmis nusodinamas sulfido ir sveriamas sulfato pavidalu. Kartais kadmis nustatomas elektrolize, išskiriant jį iš kompleksinių cianidų.

10. GYVSIDABRIS

Gyvsidabris buvo žinomas ir jis mokėta gauti jau senųjų graikų ir romėnų. Alchemikai ypatingai domėjosi gyvsidabriu, nes buvo manoma jį esant visų metalų sudedamąja dalimi, o keičiant gyvsidabrio kiekį metaluose, buvo tikimasi vienus metalus paversti kitais. Jau VI-me mūsų eros šimtmetyje gyvsidabris pradėtas vartoti auksui išskirti iš smėlio, o XVI šimtm. jisai pradėtas vartoti ir sidabrui gauti. Jatrochemijos laikais gyvsidabrio junginiai pradėti vartoti gydymui.

Gyvsidabris gamtoje. Svarbiausias gyvsidabrio mineralas yra cinoberis — HgS, randamas Donbase, Ispanijoje, Kalifornijoje, Meksikoje ir kitur. Kartais randama palaido gyvsidabrio lašelių kitų metalų mineraluose. Gyvsidabrio priemaišų turi ir daugelis kitų metalų sulfidų; juos eksploatuojant lekiančiose dulkėse, esti palaido gyvsidabrio. Kiti gyvsidabrio mineralai, pvz. HgSe, HgTe, $HgCl_2$ ir pan., pramoninės reikšmės neturi, nes randami mažais kiekiais.

Gavimas. Gyvsidabris gaunamas kaitinant HgS oro srovėje arba HgS mišinį su Fe ar CaO:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2;$$
$$HgS + Fe = Hg + FeS;$$
$$4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4.$$

Besidestiliuojantieji gyvsidabrio garai ataušinami ir sukondensuojami moliniuose vamzdžiuose.

Sulfidų dulkėse esąs gyvsidabris išspaudžiamas presais arba nudestiliuojamas. Mechaniškos priemaišos, kaip dulkės ir pan., pašalinamos filtruojant gyvsidabrį per retą popierių arba odą. Ištirpę metalai pašalinami pilant Hg plona srovele per storą prask. HNO_3 arba $HgNO_3$ tirpalo sluoksnį. Metalai ištirpsta azoto rūgštyje arba jie išstumia Hg iš $HgNO_3$. Kartais Hg valomas destiliuojant jį vakuume.

Savumai. Gyvsidabris yra baltas, skystas metalas; vir. temp. 357,25°; stingimo temp. — 38,87°. Ir sustingęs Hg yra minkštas ir kalus. Gyvsidabrio lyg. sv., palyginti, smarkiai kinta su temperatūra:

0°	15°	20°	100°
13,59546	13,55846	13,54616	13,35166.

Gyvsidabrio specif. šilimos laidumas sudaro 2,2% sidabro laidumo, o specifinis elektros laidumas (0°) 1,58% sidabro laidumo. Gyvsidabrio stulpelio 1 mm^2 skersmens ir 106,3 cm ilgio varža, vadinamasis o m a s, sutartinai laikomas varžos vienetu. Gyvsidabris garuoja jau ir kambario temperatūroje; jo garų spaudimas yra

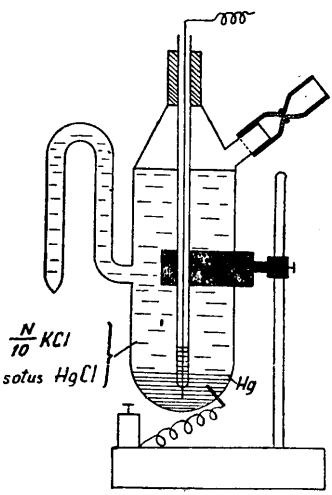
0°	20°	100° temp.
0,00021	0,0013	0,279 mm Hg.

Gyvsidabrio garų sočiame oro kubiniame metre yra:

0°	20°	100° temp.
0,002	0,014	2,42 g Hg.

Gyvsidabrio garai yra vienatominės dujos; jie yra labai nuodingi. Kad ir maža jų koncentracija per ilgesnį laiką gali sukelti rimtų susirgimų. Apsinuodijimo gyvsidabriu simptomai yra labai gausūs, pvz. teka seilės, ima klibėti dantys, dreba rankos, skauda galva, sutrinka virškinimas ir t. t. Be to, dar prieš pasirodant būdingiems apsinuodijimo reiškiniams, jaučiami nerviški sutrikimai, kaip tai nuovargis, blogas ūpas, nemiga, atminties susilpnėjimas ir pan. Žmonių jautrumas gyvsidabriui yra labai nevienodas. Jautrūs žmonės gali apsinuodyti net nuo gyvsidabrio plombos dantyje. Dažnai apsinuodijama išpilto ant grindų gyvsidabrio garais, nes į grindų plyšius patekęs gyvsidabris sunku surinkti.

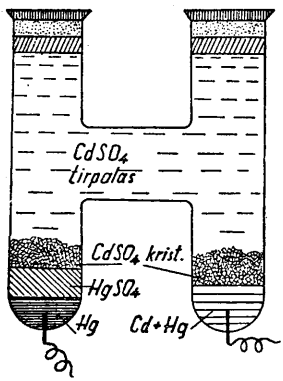
Gyvsidabris trinamas su riebalais gamina emulsiją (pilkasis tepalas), o stipriai plakamas, subyra juodais milteliais. Koloidiniai gyvsidabrio vandeniniai tirpalai esti patvarūs tik su kitais koloidais. Gyvsidabrio koloidai vartojami injekcijoms, nes palaidas gyvsidabris, kad ir nežymių koncentracijų, yra stiprus antiseptikas. Gyvsidabris yra žymiai mažiau nuodingas negu tirpios Hg druskos. Sausame ore kambario temperatūroje gyvsidabris nesioksidina, bet arti virimo temperatūros virsta oksidu, kuris aukštesnėje temperatūroje vėl suskyla. Drėgname ore ir ypač negrynas Hg, apsitraukia oksido plėvele. Chloras ir labai smulki siera (trinant) reaguoja su Hg jau ir kambario temperatūroje. Su fosforu Hg nereaguoja, bet tik jame tirpsta. Šilta, konc. H_2SO_4 arba konc. ar prask. HNO_3 veikia Hg ir, priklausomai nuo reaguojančių medžiagų kiekių santykių, pasidaro vien- arba dvivalenčio Hg atitinkamos druskos. Hg gerai tirpsta HNO_3 ir HCl mišinyje virsdamas chloridu, bet netirpsta HCl (nesant O_2) ir prask. H_2SO_4. Daugelis metalų, net varis išstumia gyvsidabrį iš junginių. Potencialo skirtumas tarp gyvsidabrio ir sotaus tirpalo gyvsidabrio (I) chlorido (kalomelio) $\frac{1}{10}$ N kalio chlorido tirpale yra 0,613 V (18° temp.). Toksai kalomelio elektrodas (*27* pav.) dažnai vartojamas vietoj vandenilio elektrodo matuojant mažus potencialų skirtumus.



27 pav. Kalomelio elektrodas

Amalgamos. Gyvsidabrio lydiniai su kitais metalais vadinami amalgamomis. Hg lengvai amalgamuojasi su K, Na, Au, Ag, Zn, Cd ir Pb. Varis duoda amalgamą tik labai susmulkintas, o Fe, Co, Ni ir Mn visiškai neduoda amalgamų. Amalgamos gaunamos dedant į gyvsidabrį (event. pašildytą) atitinkamo metalo gabalus arba minkant metalo (Cu) miltelius su gyvsidabriu ir

kartais merkiant metalą į gyvsidabrio druskos tirpalą. Daugelis amalgamų kambario temperatūroje yra skystos ar minkštos (tešlos pavidalo). Kai kurios amalgamos esti minkštos vandens virimo temperatūroje, bet kietos kambario temperatūroje. Tatai yra svarbu plombuojant dantis amalgamomis. Amalgamų chemiška prigimtis yra tokia pat, kaip ir kitų lydinių, jos yra tirpalai arba intermetaliniai junginiai.



28 pav. Normalinis elementas

Vartojimas. Palaidas gyvsidabris plačiai vartojamas termometrams, barometrams ir vakuumo siurbliams gaminti. Auksinimui, veidrodžių gamybai ir aukso gavimui Hg reikšmė yra dabar labai sumažėjusi. Nemažai Hg suvartojama dantų plombų amalgamoms gaminti ir cinkui amalgamuoti galvaniniuose elementuose. Dantims plombos daromos iš Ag_3Sn lydinio, kuris sukietėja reaguodamas su gyvsidabriu:

$$Ag_3Sn + 4Hg = Ag_3Hg_4 + Sn.$$

Nemažai gyvsidabrio suvartojama sprogstamųjų medžiagų detonatoriams gaminti (sprogstąs gyvsidabris). Kadangi Hg lengvai gaunamas grynas ir jo paviršius duoda gerą kontaktą su skysčiais, tai gyvsidabris vartojamas normaliniams (žinomos įtampos) elementams gaminti. Tatai yra H raidės pavidalo indas, pavaizduotas *28* pav. Tokio elemento elektrovaros jėga mažai tekinta su temperatūra:

0°	15°	17°	19°	25° temp.
1,0187	1,0185	1,0184	1,0183	1,0181 V.

Gyvsidabrio junginiai plačiai vartojami gydymui ir dezinfekcijai.

Gyvsidabrio junginiai. Gyvsidabris gamina dvi junginių eiles: elektrochemiškai dvivalenčio ir elektrochemiškai vienvalenčio gyvsidabrio. Kadangi visuose vienvalenčio Hg junginiuose yra po du Hg sujungtu atomu —Hg—Hg—, tai bendra empirinė tų junginių formulė turi būti Hg_2X_2, kur X reiškia vienvalentę, neigiamą grupę. Tuo būdu Hg(I) junginiuose gyvsidabris yra elektroche-

miškai vienvalentis teigiamas, bet formaliai — dvivalentis. Hg(I) druskų tirpaluose yra nustatytas Hg_2^{++} ionas.

Tirpūs Hg(I) junginiai gaunami veikiant palaidu gyvsidabriu Hg(II) junginius arba tirpinant Hg(I) oksidą ar karbonatą atitinkamose rūgštyse. Netirpios Hg(I) druskos gaunamos iš jo tirpių druskų veikiant atitinkamais ionais. Tačiau pastaruoju atveju dažnai pasidaro palaido Hg ir Hg(II) druskos mišinys.

Dauguma Hg(I) junginių netirpsta vandenyje. Gerai tirpsta nitratas, chloratas ir perchloratas. Hg(I) junginiai yra stiprūs reduktoriai ir mažai linkę sudaryti kompleksus. Kai kurie Hg(I) junginiai yra spalvoti, pvz. oksidas — juodas, karbonatas — geltonas, arsenitas — gelsvas, o arsenatas — oranžiniai raudonas.

Hg(II) junginiams pradžią duoda $Hg(NO_3)_2$, kuris gaunamas tirpinant metalą HNO_3 pertekliuje. Kiti Hg(II) junginiai gaunami tirpinant metalą atitinkamoje rūgštyje arba oksidinant Hg(I) junginius. Stiprių rūgščių Hg(II) druskos yra bespalvės; jos lengvai sudaro mažai tirpias, dažnai geltonas ar oranžines bazines druskas. Silpnų rūgščių druskos yra dažniausiai gelsvos. Hg(II) druskos stipriau hidrolizinasi negu Hg(I) druskos. Kai kurios Hg(II) druskos, pvz. chloridas, bromidas, jodidas ir rodanidas mažai teskyla ionais. Hg(II) ionai lengvai sudaro kompleksus. Iš Hg(II) netirpių druskų paminėtina sulfidas, karbonatas, fosfatas ir vidutiniškai tirpus sulfatas. Daugelis Hg(II) druskų tirpsta organiniuose tirpikliuose. Amoniakas retai teprijungiamas Hg(II), bet dažnai gyvsidabris pakeičia amoniako vandenilį, pasidarant amidams. Organiniai radikalai taip pat prijungia gyvsidabrį.

Tirpūs ir stipriau disocijuoti gyvsidabrio junginiai yra bespalviai, bet mažai disocijuoti, ir ypač netirpūs, yra spalvoti. Kaitinami gyvsidabrio junginiai suskyla arba nesilydę sublimuojasi. Įdomu yra tai, kad gyvsidabris (kaip ir Ag) neduoda hidroksido; jo karbonatas taip pat nepatvarus.

Gyvsidabrio oksidai 1-valenčio Hg oksidas — Hg_2O pasidaro veikiant šarmais Hg(I) druskas:

$$2Hg^+ + 2OH^- = Hg_2O + H_2O.$$

Čia turintis pasidaryti hidroksidas tuojau atskelia vandenį, virsdamas netirpiu, juodu oksidu, kuris iš lėto skyla:

$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

Skilimą pagreitina šviesa ir šildymas.

Gyvsidabrio (II) oksidas — HgO išsiskiria geltonų nuosėdų pavidalu, veikiant šarmų pertekliumi $HgCl_2$ arba $Hg(NO_3)_2$ tirpalus:

$$Hg^{++} + 2OH^- = HgO + H_2O.$$

Atsargiai kaitinant gyvsidabrio nitratus, gaunamas raudonas, kristalinis HgO:

$$Hg(NO_3)_2 = HgO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2;$$

$$HgNO_3 = HgO + NO_2.$$

Geltonasis ir raudonasis HgO skiriasi tik dalelių smulkumu, tatai yra rentgenografiškai įrodyta. Kaitinamas HgO suskyla į elementus. Vandenyje šiek tiek tirpsta: geltonasis (smulkesnis) 1 : 19300, o raudonasis (stambesnis) 1 : 19500. Tirpalas turi silpnai šarminę reakciją:

$$HgO + H_2O \rightleftarrows Hg^{++} + 2OH^-.$$

Su stabilizatoriais, pvz. protalbino rūgštimi, HgO lengvai gamina ir koloidinius tirpalus. HgO vartojamas preparatyvinėje chemijoje, medicinoje ir kitiems gyvsidabrio junginiams gauti.

Gyvsidabrio karbonatas — Hg_2CO_3 pasidaro veikiant karbonatais Hg(I) druskų tirpalus. Tai yra netirpi, geltona medžiaga, lengvai skylanti į Hg, HgO ir CO_2.

Gyvsidabrio fluoridai pasidaro tirpinant Hg oksidus HF rūgštyje. Tai yra tirpios medžiagos. $HgF_2 . 2H_2O$ yra baltas, o HgF geltonas ir nepatvarus.

Gyvsidabrio monochloridas — HgCl (kalomelis) gaunamas kaitinant $HgCl_2$ mišinį su Hg arba $HgSO_4$ mišinį su Hg ir NaCl, taip pat redukuojant $HgCl_2$ arba veikiant tirpių Hg(I) druskų tirpalus chloridais:

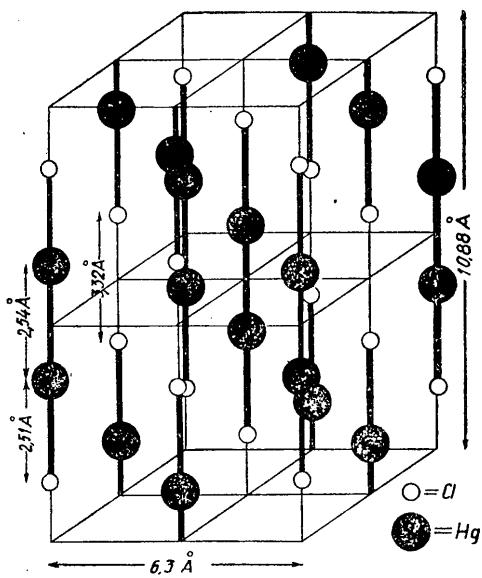
$$HgCl_2 + Hg = 2HgCl;$$

$$HgSO_4 + Hg + 2NaCl = 2HgCl + Na_2SO_4;$$

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HgCl + H_2SO_4 + 2HCl;$$

$$Hg^+ + Cl^- = HgCl.$$

Sublimuotas HgCl (kaitinant) yra balta, blizganti, kristalinė masė, o iš tirpalų gautas — balti milteliai, lyg. sv. 7,16. Vandenyje mažai tetirpsta (2 mg litre 18° temp.). Chloridų tirpaluose geriau tirpsta. Sublimuojasi 383° temperatūroje, o uždarame inde lydosi 525° temperatūroje ir iš dalies skyla. Šildomas pagelsta, o nuo šviesos tamsėja, tur būt, dėl atskilusio, palaido Hg.



29 pav. HgCl gardelė

HgCl garai paprastomis sąlygomis amalgamuoja aukso plokštelę; tatai rodo, kad vyksta disociacija:

$$2HgCl = Hg + HgCl_2.$$

Tačiau rūpestingai išdžiovinto HgCl garų tankumas rodo, kad jo garai susideda iš Hg_2Cl_2 molekulių.

Karšti šarmai skaido gyvsidabrio monochloridą:

$$4HgCl + 4KOH = 4KCl + 4Hg + 2H_2O + O_2.$$

Amoniakas nudažo juodai (smulkus Hg):

$$2HgCl + 2NH_3 = Hg + NH_2HgCl + NH_4Cl.$$

Kalomelis vartojamas medicinoje. Nedideli jo kiekiai nenuodingi.

Gyvsidabrio dichloridas — $HgCl_2$ (sublimatas) gaunamas kaitinant $HgSO_4$ ir NaCl mišinį arba tirpinant HgO druskos rūgštyje:

$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4;$$
$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O.$$

Sublimuotas $HgCl_2$ yra baltos, rombinės prizmės; lyg. sv. 5,44; lyd. temp. 277—280°; vir. temp. 302°. $HgCl_2$ gerai tirpsta vandenyje:

0°	20°	100° temp.
4,3	7,4	55 g $HgCl_2$/100 g vandens.

Jisai tirpsta alkoholyje (1 : 2), eteryje (6,5 : 100) ir net šiltame benzole (1,8 : 100). Vandeniniame tirpale sublimatas iš lėto skyla virsdamas kalomeliu, o kietas — yra patvarus. Tatai yra stiprus nuodas; mirtina dozė 0,2—0,4 g.

$HgCl_2$ mažai teskyla ionais ir todėl jo chloridas nepilnai reaguoja su sidabro ionais.

$HgCl_2$ absorbuoja amoniaką ir duoda $HgCl_2 . NH_3$ junginį, kuris sublimuojasi neskildamas. Su kitais chloridais $HgCl_2$ duoda dvigubas tirpias druskas, pvz. $KCl . HgCl_2 . H_2O$, $2NH_4Cl . HgCl_2 . H_2O$, $NaCl . HgCl_2 . H_2O$. Yra žinomas junginys net su fosforo chloridu $3HgCl_2 . 2PCl_5$. Suleidžiant $HgCl_2$ tirpalus su NH_3 tirpalais, pasidaro baltos NH_2HgCl nuosėdos (n e t i r p u s p r e c i p i t a t a s):

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl.$$

Vadinamasis t i r p u s p r e c i p i t a t a s (farmacijoje) gaunamas dedant $HgCl_2$ tirpalą į amoniako ir amonio chlorido tirpalą, kol pasidariusios nuosėdos ištirpsta. Tirpalui ataušus, išsikristalina $HgCl_2 . 2NH_3$ sudėties junginys. Į šį junginį galima žiūrėti kaip į dvigubą $NHg_2Cl . 3NH_4Cl$ sudėties druską.

Pirmąją junginio dalį sudarantis d i m e r k u r o a m o n i o c h l o r i d a s — NHg_2Cl pasidaro virinant vandenyje netirpų ir tirpų precipitatą. Tai yra geltoni, vandeniui atsparūs, mažai tirpūs prask. HCl rūgštyje, milteliai. Veikiant jį šaltu KOH tirpalu, pasidaro sprogstąs oksidas NHg_2O sudėties. Šildant dimerkuro amonio chloridą iki 300° temp., jisai suskyla:

$$2NHg_2Cl = 2Hg + 2HgCl + N_2.$$

Sublimatas vartojamas medicinoje kaip stiprus dezinfektorius. Fotografijoje sublimatą vartoja negatyvams sustiprinti, odų pramonėje — odoms konservuoti, laboratorijose — reagentu.

Gyvsidabrio bromidai yra labai panašūs į atitinkamus chloridus. $HgBr_2$ mažiau tirpsta vandenyje ir mažiau disocijuoja ionais negu $HgCl_2$.

Gyvsidabrio jodidai. Hg monojodidas pasidaro veikiant tirpias Hg(I) druskas mažu jodido tirpalo kiekiu. Tatai yra geltona nei vandenyje, nei alkoholyje netirpi medžiaga, pamažu skylanti į Hg ir HgJ_2. Paveikus HgJ jodidais, vyksta tokia reakcija:

$$2HgJ + 2J^- = HgJ_4^{--} + Hg.$$

Gyvsidabrio (I) jodidas vartojamas medicinoje.

Gyvsidabrio dijodidas — HgJ_2 pasidaro trinant Hg ir jodo mišinį, suvilgytą alkoholiu arba $Hg(NO_3)_2$ tirpalą veikiant mažu kiekiu šarminio metalo jodido. Tai yra raudonos spalvos kvadratinės sistemos kristalai, labai mažai tirpūs vandenyje (6 mg/100 g H_2O), geriau tirpūs organiniuose tirpikliuose (alkoholyje, benzole ir t. t.). 126° temperatūroje jisai virsta geltonuoju, rombiniu jodidu. Geltonasis jodidas pasidaro veikiant jodidais $HgCl_2$ tirpalus. Aplamai, kai HgJ_2 kristalinasi iš tirpalo, tai visų pirma pasidaro mažiau patvarus geltonasis jodidas, kuris laikui bėgant virsta raudonuoju. Trečioji, bespalvė HgJ_2 modifikacija yra dar nepatvaresnė, ji pasidaro greit kondensuojant HgJ_2 garus. Per kelias minutes baltasis HgJ_2 virsta raudonuoju. HgJ_2 dar mažiau disocijuoja negu kiti Hg halogenidai; todėl Ag^+ negamina su juo AgJ, su šarmais jis taip pat nereaguoja. Jisai lengvai gamina dvigubas druskas. Pavyzdžiui, HgJ_2 lengvai tirpsta KJ pertekliuje pasidarant K_2HgJ_4. Toji druska neskyla nuo KOH, bet nuo H_2S išskiria palaidą Hg.

K_2HgJ_4 tirpalas kalio šarmuose žinomas Nesslerio reagento pavadinimu. Tatai yra labai jautrus reagentas amoniakui. Nuo amoniako jis nusidažo rudai arba išskiria rudas nuosėdas.

Gyvsidabrio nitratai pasidaro tirpstant Hg azoto rūgštyje. Esant Hg pertekliui, pasidaro $Hg(NO_3)$, o esant azoto rūgšties pertekliui — $Hg(NO_3)_2$:

$$6Hg + 8HNO_3 = 6Hg(NO_3) + 4H_2O + 2NO;$$
$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Hg nitratai yra tirpios, bespalvės medžiagos, vartojamos medicinoje ir laboratorijose. Iš vandens kristalinasi hidratų pavidalu: monoklininis $Hg(NO_3) \cdot 2H_2O$ ir higroskopinis $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Tirpale jie yra hidrolizinti ir reaguoja rūgštiškai. $Hg(NO_3)$ gamina bazines ir dvigubas druskas, pvz. $Hg_2 \cdot NO_3 \cdot OH$, $2Hg_2(NO_3)_2 \cdot Ca(NO_3)_2$.

Gyvsidabrio sulfatai. Hg_2SO_4 pasidaro veikiant sulfatais Hg(I) druskas. Tai yra vandenyje ir prask. H_2SO_4 mažai tirpios, bespalvės, monoklininės prizmės. Nuo vandens iš lėto skyla į žalsvai gelsvą bazinę druską — $3HgO \cdot SO_2$. Nuo šviesos pilkėja (Hg). Jis veikia katalitiškai organinių medžiagų oksidaciją rūgstančia sieros rūgštimi. Technikoje vartojamas oksidinant naftaliną į ftalio rūgštį, o laboratorijoje — nustatant azotą Kjeldalio metodu.

Gyvsidabrio (II) sulfatas — $HgSO_4$ gaunamas tirpinant HgO sieros rūgštyje arba tirpinant Hg konc. H_2SO_4 su trupučiu HNO_3 ir pakartotinai garinant su H_2SO_4. Tatai yra baltos plokštelės. Su mažu vandens kiekiu duoda rombines $HgSO_4 \cdot H_2O$ prizmes, o su dideliu vandens kiekiu išskiria bazinį sulfatą. Gryno bazinio sulfato sudėtis yra $HgSO_4 \cdot 2HgO$; jo spalva — geltona, lyg. sv. 6,44. Kaitinama bazinė druska nusidažo (laikinai) raudonai. Ir normalus sulfatas kaitinamas laikinai nusidažo geltonai, po to raudonai rudai. Raudonoj kaitroj gyvsidabrio (II) sulfatas suskyla į Hg, SO_2 ir O_2. Yra žinomos dvigubos druskos su šarminių metalų sulfatais, pvz. $K_2SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$. Hg_2SO_4 vartojamas katalizatoriumi paverčiant acetileną acetaldehidu. Kartais jisai vartojamas kitiems Hg junginiams gauti.

Gyvsidabrio sulfitas — $HgSO_3$ išsiskiria kaip baltos, nepatvarios nuosėdos veikiant $Hg(NO_3)_2$ tirpalą sulfitais. Yra žinomas ir bazinis sulfitas —

$HgSO_3 . HgO$. Neutralių šarminių metalų sulfitų tirpaluose HgO tirpsta; jį prijungia dėl hidrolizės pasidaręs hidrosulfitas:

$$HgO + 2HSO_3^- = Hg(SO_3)_2^{--} + H_2O.$$

Cia pasidaręs Hg sulfito kompleksas yra tiek stiprus, kad neduoda įprastinių Hg reakcijų su šarmais, karbonatais ir pan. Būdamas tirpale kompleksas, iš lėto skyla:

$$Hg(SO_3)_2^{--} = Hg + SO_2 + SO_4^{--}.$$

Gyvsidabrio sulfidas — HgS žinomas dviejose modifikacijose — juodoji ir raudonoji — jos abi randamos gamtoje. Raudonasis HgS (cinoberis) kristalinasi heksagonalinėn sistemon. Tatai yra svarbiausias Hg mineralas, lyg. sv. 8,1. Jisai gaminamas šildant Hg su K_2S_5:

$$Hg + K_2S_5 = HgS + K_2S_4.$$

Jisai tamsėja nuo šviesos ir virsta, turbūt, juodąja modifikacija. Vartojamas kaip raudonas dažas. Be to, iš jo gaunami įvairūs Hg junginiai.

Juodasis HgS randamas gamtoje tik nedideliais kiekiais; jo lyg. sv. 7,7. Juodasis HgS pasidaro veikiant H_2S gyvsidabrio (II) druskų tirpalus. Hg(I) druskų tirpalai tokiu atveju duoda mišinį:

$$2Hg^{+} + S^{--} = HgS + Hg.$$

Raudonasis HgS pasidaro lydant palaidus elementus. Sublimuojant juodąjį HgS arba veikiant jį polisulfidais, taip pat pasidaro raudonasis HgS. Gyvsidabrio sulfidas labai mažai tirpus, todėl veikiant Hg(II) druskų tirpalus H_2S, pasidaro ir nusėda HgS net iš kompleksinių gyvsidabrio druskų. HgS netirpsta konc. HCl arba HNO_3, bet tirpsta jų mišinyje.

Gyvsidabrio tiodruskės. HgS netirpsta amonio sulfide, bet tirpsta konc. šarminių metalų sulfidų ir žemės šarminių metalų hidrosulfidų tirpaluose. Jisai ištirpsta lydant su šarmais ir siera, nes pasidaro tiodruskės. $K_2[HgS_2] . 5H_2O$ yra blizgančios, higroskopinės adatėlės. Hg tiodruskės yra patvarios tirpaluose, esant šarmų pertekliui, bet H_2S išskiria iš jų visą HgS. Esant tiodruskei tirpale, nusistato pusiausvyra:

$$HgS + S^{--} \rightleftarrows HgS_2^{--} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

H_2S paverčia sieros ionus hidrosulfidu:

$$S^{--} + H_2S = 2HS^-$$

ir (1) pusiausvyra stumiasi kairėn, o šarmai paverčia HS^- ionus S^{--} ionais:

$$HS^- + OH^- = S^{--} + H_2O.$$

Todėl nuo šarmų (1) pusiausvyra stumiasi dešinėn. Leidžiant silpną H_2S srovę į Hg^{++} druskų tirpalus, iš pradžių darosi baltos, geltonos ir rusvos nuosėdos, kurios vėliau virsta juodomis, nes prie Hg^{++} prijungta grupė tik palaipsniui pakeičiama siera. Tarpiniai pasidarantieji junginiai ir turi minėtas spalvas. Yra žinoma tarpinė, mišri $Hg_3S_2Cl_2$ druska.

Gyvsidabrio cianidas — $Hg(CN)_2$ gaunamas veikiant Hg^{++} druskas cianidais arba tirpinant HgO ciano vandenilio rūgštyje:

$$HgSO_4 + 2NaCN = Hg(CN)_2 + Na_2SO_4;$$
$$HgO + 2HCN = Hg(CN)_2 + H_2O.$$

Veikiami cianidais Hg^+ junginiai duoda $Hg(CN)_2$ ir Hg mišinį. $Hg(CN)_2$ yra bespalvės, tirpios vandenyje (8 : 100) prizmės. Vandenyje labai mažai tedisocijuoja, todėl iš cianido tirpalo šarmai ir KJ gyvsidabrio neišskiria, bet sieros vandenilis išskiria HgS. Sočiuose $Hg(CN)_2$ tirpaluose HgO tirpsta, nes pasidaro baltos, mažai tirpios $Hg(CN)_2 . HgO$ adatėlės. $Hg(CN)_2$ skyla 320° temperatūroje į cianą ir Hg. Gyvsidabrio cianidas yra l a b a i s t i p r u s nuodas. Jis labai lengvai sudaro kompleksinius cianidus $M^IHg(CN)_3$, $M_2^IHg(CN)_4$ tipų. Yra žinomi ir mišrūs $M^IHg(CN)_2X$ tipo kompleksai. $Hg(CN)_2$ ir ypač $Hg(CN)_2 . HgO$ vartojami dezinfekcijai.

Gyvsidabrio rodanidai. Hg(CNS) pasidaro baltų, netirpių nuosėdų pavidalu, veikiant $Hg(NO_3)$ tirpalą rodanidais.

$Hg(CNS)_2$ pasidaro veikiant Hg^{++} druskų tirpalus rodanidais. Tai yra balta kristalinė medžiaga, mažai tirpi vandenyje (1 : 1440). Šildomas rodanidas labai pučiasi (faraono gyvatės). Su tirpiais rodanidais jis duoda dvigubas druskas $M^IHg(CNS)_3$ ir $M_2^{II}Hg(CNS)_4$ tipų. Pirmojo tipo druskos mažai tetirpsta, o antrojo tipo lengvai tirpsta vandenyje. $Hg(CNS)_4^{--}$ ionas su sunkiųjų metalų (Zn,Ni,Co,Fe) ionais duoda mažai tirpias nuosėdas.

Gyvsidabrio oksalatas — HgC_2O_4 pasidaro veikiant Hg(II) druskų tirpalus tirpiais oksalatais. Tai yra balti, mažai tirpūs, nuo šviesos skylantieji milteliai. Dviguba gyvsidabrio chlorido ir amonio oksalato druska, gaunama

maišant 80 g $(NH_4)_2C_2O_4$ ir 50 g $HgCl_2$ druskų tirpalus, praskiestus iki trijų litrų, vartojama fotometrams. Mat nuo šviesos skylanti druska išskiria netirpų kalomelį:

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2HgCl + 2NH_4Cl + 2CO_2.$$

Išsiskyręs gyvsidabrio monochlorido kiekis yra proporcingas patekusios tirpalan šviesos kiekiui. Tuo būdu iš pasverto kalomelio kiekio nustatomas šviesos kiekis.

Iš analizės. Kokybinėje analizėje gyvsidabris pažįstamas, išstūmus jį variu (trinant). Nusėdusį vario paviršiuje smulkų gyvsidabrį įrodo balta, blizganti dėmė. Be to, tirpiuose junginiuose Hg identifikuojamas dėl netirpaus Hg_2Cl_2 pasidarymo. Hg garai surandami ore pučiant orą per gniužulą plonų aukso lapelių. Nusėdęs aukso paviršiuje gyvsidabris (amalgama) nudestiliuojamas ir pažįstamas spektroskopu iš žalios jo spektro linijos 5460 Å. Kiekybinėje analizėje vienvalentis gyvsidabris nusodinamas ir sveriamas Hg_2Cl_2, o dvivalentis — HgS pavidalu.

VI. TREČIOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Trečiąją grupę sudaro 23 elementai, suskirstyti į pagrindinę, šalutinę ir lantanidų pagrupes.

Pagrindinę pagrupę sudaro 6 elementai: boras, aliuminis, skandis, itris, lantanas ir aktinis. Boras ir aliuminis savo ypatybėm šiek tiek išsiskiria iš pagrindinės pagrupės. Šalutinę pagrupę sudaro galis, indis ir talis, o prie lantanidų priskiriama 14 elementų: ceris, prazeodimis, neodimis, ilinis, samaris, europis, gadolinis, terbis, disprozis, holmis, erbis, tulis, iterbis ir lutecis. Tuo būdu trečiosios grupės schema atrodo taip:

	5. B (10,8) boras	
	13. Al (27,0) aliuminis	
21. Sc (45,1) skandis		31. Ga (69,7) galis
39. Y (88,9) itris		49. In (114,8) indis
57. La (138,9) lantanas		81. Tl (204,4) talis
89. Ac (227) aktinis		

58. Ce (140,1) ceris
59. Pr (140,9) prazeodimis
60. Nd (144,3) neodimis
61. Il — ilinis
62. Sm (150,4) samaris
63. Eu (152,0) europis
64. Gd (156,9) gadolinis
65. Tb (159,2) terbis
66. Dy (162,5) disprozis
67. Ho (164,9) holmis
68. Er (167,2) erbis
69. Tu (169,4) tulis
70. Yb (173,0) iterbis
71. Lu (175,0) lutecis

Tipiški tos grupės elementai yra boras ir aliuminis, tačiau jų savumai yra gana panašūs ir į antrinės pagrupės (galio) mažiau teigiamų elementų savumus. 58—71 elementai sudaro atskirą lantanidų šeimą. Lantanidų pavadinimas yra kilęs iš lantano, nes jie visi yra labai panašūs į lantaną ir tuo pačiu vienas į kitą. Be to, visus juos reikėtų talpinti periodinėje elementų sistemoje lantano užimamoje vietoje. Trečiosios grupės elementų vyraujantis elektrocheminis valentingumas yra plius 3, nors kai kurie tų elementų esti ir kitokio valentingumo. Boras yra tipingas metaloidas, o visi kiti tos grupės elementai yra metalai. Kai kurių tų metalų, ypač Al ir Ga hidroksidai yra amfoterinės medžiagos, bet jų šarminiai savumai yra stipriau išreikšti negu rūgštiniai. Boro hidroksidas yra silpna, bet tipinga rūgštis.

Pagrindinė pagrupė apima du labai paplitusius elementus — B ir Al, tris retuosius — Sc, Y, La ir vieną nepaprastai retą, radioaktingą elementą — Ac. Kai kurie tų elementų savumų rodikliai duoti 24 lent.

24 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Spec. šilima
5 B	2,34	2300°		0,252
13 Al	2,70	659°	2270°	0,214
21 Sc	3,1	1400°		
39 Y	4,34	1500°		
57 La	6,15	826°		0,045
89 Ac				

Visi tos pagrupės elementai savo junginiuose yra teigiami trivalenčiai, tik borą reikia laikyti formaliai penkiavalenčiu hidriduose ir kai kuriuose jų derivatuose. Išskiriant borą, visi kiti elementai tirpale esti teigiamų trivalenčių ionų pavidalu. Boras tirpale tokio iono neduoda, nes boro ionas, dėl mažo radijuso, labai poliarizuoja prijungtus anionus, ir junginiai tampa homeopoliniai. Toje pagrupėje, kaip ir kitų grupių pagrindinėse pagrupėse, elementų metališkumas didėja su atominiu numeriu. Todėl boro hidroksidas yra rūgštis, aliuminio hidroksidas amfoterinė

medžiaga su stipriau išreikštais šarminiais savumais, o kitų elementų hidroksidai yra šarminės prigimties medžiagos.

Šalutinė pagrupė apima tris elementus — Ga, In ir Tl. Kai kurie tų elementų savumų rodikliai duoti 25 lent.

25 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Valentingumas
31 Ga	5,9	29,75°		II, III
49 In	7,25	154°		I, II, III
81 Tl	11,85	303,5°	apie 1300°	I, III

Visi trys elementai yra reti. Galis, indis ir talis, be savo normalaus + 3 valentingumo, esti ir žemesnio valentingumo, tačiau trivalenčių Ga ir In junginiai yra žymiai patvaresni negu vienvalenčių; talis elgiasi priešingai, nes vienvalenčio Tl junginiai yra patvaresni negu trivalenčio. Galio ir indžio junginiai yra panašūs į aliuminio junginius; jų hidroksidai yra taip pat amfoterinės medžiagos, kaip ir aliuminio hidroksidas; jų alūnai yra to paties tipo kaip ir aliuminio alūnai. Talio (III) junginiai yra žymiai mažiau panašūs į aliuminio junginius negu Ga ir In junginiai.

Lantanidai apima 14 elementų, pradedant 58 (Ce) ir baigiant 71 (Lu). Dėl savumų panašumo jie sudaro atskirą pagrupę, paprastai vadinamą lantanidų šeima. Visi jie talpinami periodinėje sistemoje lantano užimamoje vietoje ir yra į jį panašūs. Jų tarpusavis panašumas reikia aiškinti jų elektroninės struktūros panašumu. Didėjant jų atominiam numeriui, didėjantis elektronų skaičius patenka į trečią nuo išorės sluoksnį, bet ne į išlaukinį (žr. II sk., 3 psk.). Tuo būdu lantanidų išlaukinis ir antrasis iš lauko sluoksniai yra vienodi. Trečiame iš lauko lantano atomo elektronų sluoksnyje yra 18 elektronų. Pradedant ceriu tasai elektronų skaičius didėja ir lutecio atome pasiekia pastovią sistemą. Sekančio elemento hafnio atome elektronų skaičius didėja vėl normaliai išlaukiniame sluoksnyje. Kadangi vidujiniai elektronai mažai teturi įtakos į atomo savumus, todėl lantanidai ir yra labai panašūs.

2. BORAS

Boras turi didelę trauką į deguonį, todėl gamtoje jis randamas tiktai deguoninių junginių pavidalu. Savotišką padėtį boro mineralų tarpe turi boro rūgštis — H_3BO_3. Jos beveik vienintelė kilmiavietė yra Toskana, netoli Sasso; iš to yra kilęs jos mineraloginis sasolino pavadinimas. Be sasolino gamtoje randama dar visa eilė boro rūgšties druskų. Techninės reikšmės turi šie boro mineralai: boraksas arba tinkalas — $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, boracitas — $2Mg_3B_8O_{15} . MgCl_2$, pandermitas — $Ca_2B_6O_{11} . 3H_2O$, kolemanitas — $Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$ ir kernitas — $Na_2B_4O_7 . 4H_2O$. Įvairios mineralo turmalino atmainos yra sudarytos iš boratų ir silikatų izomorfinių mišinių.

Boro mineralų randama Kaukaze, Krime, Pietų Urale, Kalifornijoj, Štasfurte ir kitur.

Boraksas yra seniausiai žinomas boro mineralas. XVIII-jo šimtm. pradžioje, šildant boraksą su sieros rūgštimi, buvo pradėta gaminti palaida boro rūgštis, kuri tuojau imta vartoti gydymo reikalams. Gai-Lusakas (1808 m.) pirmą kartą pagamino palaidą, tačiau ne visai gryną, borą, redukuodamas kaliu boro oksidą. Visiškai grynas boras išmokta gaminti tik šio šimtmečio pradžioje.

Gavimas. Dabartiniu metu visiškai gryną borą gauna skaldydami BCl_3 ir vandenilio mišinį didelio dažnumo elektros kibirkštimis. Redukuojant B_2O_3 metaliniu natriu arba magniu, gaunamas amorfinis boras. Tatai yra rudi milteliai; jie išvalomi virinant iš pradžių druskos, o po to fluoro vandenilio rūgštyje. Amorfinis boras lydomas su aliuminiu virsta kristaliniu, jame visada esti aliuminio priemaišų arba AlB_{12} junginio.

Savumai. Amorfinis boras yra rudi, be kvapo ir skonio milteliai, lyg. sv. 1,73. Grynas kristalinis boras yra tamsiai pilkos spalvos; kietumas 9,0, lyg. sv. 2,34. Boro lyd. temp. yra labai aukšta, voltos lanko liepsnoje jisai pradeda sublimuotis. Boras yra blogas elektros laidininkas, jo laidumas didėja su temperatūra. Nuo 0° iki 100° temp. boro specifinė šilima yra 0,252. Boro atominė ši-

lima žemose temperatūrose labai apsilenkia su Dulongo-Peti dėsniu, 0 — 100° temperatūroje ji yra apie 2,73 ir didėja su temperatūra, 900° temp. ji yra lygi 5,5.

Kambario temperatūroje atvirame ore boras nesikeičia; pašildytas iki 700° temp. — dega rausva liepsna. Degdamas deguonyje, dėl aukštesnės temperatūros, truputį sublimuojasi ir dažo liepsną žaliai. Aukštesnėje temperatūroje boras prijungia chlorą, bromą ir sierą; 900° temp. jungiasi su azotu į boro nitridą — BN. Boro nitrido pasidaro degant borui atvirame ore. Konc. azoto rūgštis oksidina borą iki boro rūgšties. Lydant borą su šarmais, pasidaro atitinkamų metalų boratai. Konc. sieros rūgštis reaguoja su boru tik virš 250° temp. Aukštoje temperatūroje boras redukuoja fosforo rūgštį iki palaido fosforo. Vandens garai virš 600° temp. oksidina borą.

Vartojimas. Palaidas boras beveik visiškai nevartojamas. Kristalinis boras dėl nepaprasto kietumo gali būti vartojamas šlifavimo reikalams. Boro rūgštis plačiai vartojama medicinoje kaip silpna dezinfekcinė priemonė. Natrio tetraboratas, arba boraksas, vartojamas lydant ir šveicuojant metalus, nes jisai prijungia metalų oksidus. Be to, jo sulydytas sluoksnis apsaugo metalus nuo oksidacijos. Boraksas ir kai kurie kiti jo junginiai vartojami reagentais. Boratų peroksihidratai vartojami skalbimo miltelių gamyboje ir balinimo reikalams. Boro oksidas vartojamas stiklo pramonėje ir kitokiems reikalams.

Boro junginiai. Normalus boro valentingumas yra trys; tik boro vandeniliuose reikia laikyti borą formaliai penkiavalenčiu. Svarbiausi boro junginiai yra boro rūgštis ir boraksas. Boro rūgštys turi didelį palinkimą sudaryti kompleksinius junginius. Paprasčiausi kompleksiniai boro junginiai yra HBF_4 rūgštis ir įvairios jos druskos.

Boranai. Metalinis magnis šildomas su boro trioksidu virsta vadinamuoju magnio boridu, kurį veikiant rūgštimis atsipalaiduoja nemalonaus kvapo dujos. Didžiąją tų dujų dalį sudaro vandenilis, bet prie jo visada esti boro hidridų priemaišų. Yra nustatyta, kad turima reikalo ne su vienu kuriuo nors boro hidridu, bet su jų mišiniu. 26 lent. duoti kai kurių boro hidridų, arba boranų, savumų rodikliai.

Formulė	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_9	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
Vir. temp.	—92,5°	18° (388 mm)				213°
Lyd. temp.	—165,5°	—120°	—128,6°	-45,6°	—65,1°	99,7°
Lyg. sv.	0,447	0,59		0,61	0,70	0,78
(skysto)	(—112°)	(—70°)		(0°)	(0°)	(100°)

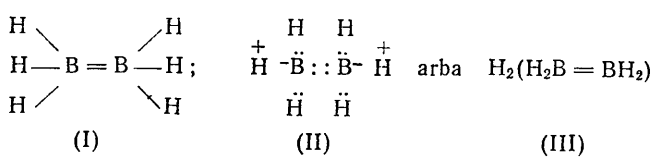
Boranai yra labai nepatvarūs vandens atžvilgiu; jie skyla jau net nuo vandens garų pėdsakų:

$$B_4H_{10} + 12H_2O = 4H_3BO_3 + 11H_2.$$

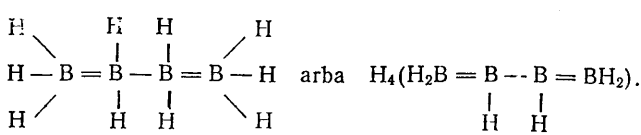
Dėl tos priežasties darbas su boranais reikalauja nepaprastų atsargumo priemonių.

Skaidant magnio boridą fosforo rūgštimi, pirmiausia gaminasi B_4H_{10}. Tai yra biauraus kvapo, nepatvarios dujos. Ore jos savaime užsidega, o izoliuotos nuo oro pamažu skaidosi, virsdamos B_2H_6 ir kitais boranais. B_2H_6 ore neužsidega, bet vandens požiūriu yra jautresnis už kitus boranus.

Boranai sudaro dvi grupes. Vienos grupės sudėtis išreiškiama bendra B_nH_{n+4} formule, pvz., B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10} ir $B_{10}H_{14}$. Antrosios grupės sudėtis išreiškiama B_nH_{n+6} formule, pvz., B_4H_{10}, B_5H_{11}. Bendrieji abiejų grupių savumai yra palinkimas oksidintis, nesotumas ir rūgštinis pobūdis. (Jų druskos vadinamos boranų druskomis). Boranų nesotumo priežastis glūdi dvilinkoje jungtyje. Diboranui priskiriama (I) arba, pagal Leviso valentingumo teoriją, (II) struktūra, kuri rodo, kad 4 vandenilio atomai yra prijungti kovalentiškai, o du vandeniliai gali atskilti jonais ir suteikti diboranui dvivandenilės rūgšties pobūdį (III):



Panašiais sumetimais B_4H_{10} junginiui priskiriama ši struktūra:



Iš to matyti, kad tas junginys yra keturiavandenilė rūgštis, ir iš tikrųjų jis prijungia keturius ekvivalentus šarmo.

Boranuose kovalentiškai prijungti vandenilio atomai yra pakeičiami NH_2 ir alkilų grupėmis, o ionogeniškai prijungtieji vandeniliai pakeičiami šarmų likučiais.

Dėl dvilinkos jungties boranai, kaip ir nesotieji angliavandeniliai, prijungia kitus elementus; ypač lengvai jie prijungia šarminius metalus:

$$B_2H_6 + 2K = K_2B_2H_6 \text{ (kalio diboranatas).}$$

Į šią reakciją reikia žiūrėti kaip į diborano redukciją, nes neutralinant diboraną kaip rūgštį, gaunama $(BH_2 = BH_2)K_2$ druska.

Boro alkilai gaunami reaguojant boro halogenidams su cinko alkilais:

$$2BCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 3ZnCl_2.$$

Boro metilas — $B(CH_3)_3$ yra bespalvės dujos, o etilas — $B(C_2H_5)_3$ 95° temp. verdantis skystis. Visi boro alkilai lengvai oksidinasi; žemesnieji jų atstovai ore užsidega patys. Oro iš lėto veikiami jie virsta boro oksialkilais — RBO, alkilas čia pažymėtas R. Boro oksialkilai su vandeniu gamina alkilų boro rūgštis — $R.B(OH)_2$. Tų rūgščių skonis yra saldus; jos gerai kristalinasi, lengvai lekia su vandens garais ir tirpsta organiniuose tirpikliuose. Panašius savumus turi ir boro trifenilas — $B(C_6H_5)_3$. Jo eterinis tirpalas, veikiamas natriu, nusidažo raudonai ir netrukus nusėda geltoni boro trifenilio natrio — $NaB(C_6H_5)_3$ kristalai.

Boro nitridas — BN yra balti milteliai, gaunami šildant borą azoto atmosferoje. Jisai yra labai neaktingas. Šildomas ore, vandenilio arba sieros vandenilio atmosferoje, nekitėja. Reaguodamas su vandens garais raudonoje kaitroje gamina amoniaką.

Boro trioksidas — B_2O_3 pasidaro degant borui. Paprastai jį gamina kaitinant boro rūgštį. Tai yra bespalvė, trapi, stiklo išvaizdos, higroskopinė masė, lyg. sv. 1,844. Lydosi, tiksliau sakant, ima minkštėti raudonoje kaitroje, išlaiko aukštą temperatūrą ir nuo anglies nesiredukuoja. Jei, kaitinant jį su anglimi, dalyvauja medžiagos, galinčios pakeisti deguonį, pvz. chloras arba azotas, tai boro trioksidas lengvai skyla. Jo skonis yra kartus. Tirpdamas vandenyje atpalaiduoja daug šilimos; 100 g trioksido įšildo iki virimo 125 g vandens. Tiek daug šilimos atsipalaiduoja todėl, kad trioksidas, tirpdamas vandenyje, virsta boro rūgštimi:

$$B_2O_3 + 3H_2O + aq = 2H_3BO_3 . aq + 8 \text{ kkal.}$$

Tirpinant mažame vandens kiekyje atsipalaiduoja žymiai daugiau šilimos, nes boro rūgšties tirpimo šilima yra neigiama (—5,1 kkal g-mol).

Boro rūgštys. Boro ortorūgštis — H_3BO_3 — pusiau permatomos, bespalvės plokštelės, lyg. sv. 1,46. Ji gaunama veikiant boraksą rūgštimis:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Jos tirpumas vandenyje smarkiai kinta su temperatūra: 0° temp. tirpsta apie 2%, 20° — 4%, vir. temp. (102°) — apie 29%. Ji lekia su vandens garais. Dėl tos priežasties ji randama vulkaninėse dujose (Toskana) drauge su vandens garais. Nedideliais kiekiais ji randama mineralinių šaltinių vandenyse, apyniuose ir kai kurių vaisių ir uogų sultyse.

Boro rūgštis yra silpna rūgštis. Jos disociacijos konstantos 18° temp. yra šios: $K_1 = 7{,}3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$ ir $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$. Dėl rūgšties silpnumo jos druskos lengvai hidrolizinasi. Normalios druskos iš viso nesiduoda išskiriamos iš vandeninių tirpalų.

Kaitinama boro rūgštis tirpina metalų oksidus, gamindama atitinkamas druskas. Lakias rūgštis ji išstumia iš druskų, pvz. azoto rūgštį iš nitratų. Su silicio rūgštimi gamina kompleksinę boro silicio rūgštį; ją skaido druskos rūgštis. Dėl tos priežasties boro rūgštį vartoja analizinėje chemijoje silikatams suardyti. Iš analizuojamos medžiagos boro rūgštis pašalinama lakaus metilo esterio pavidalu — $B(OCH_3)_3$.

Boro rūgštis tirpsta kai kuriuose, hidroksilo grupes turinčiuose, organiniuose junginiuose. Boro rūgšties stiprumas labai padidėja, pridėjus tirpalan daugiahidroksilių alkoholių — manito, dulcito, glicerino ir kitų. Tatai aiškinama kompleksų pasidarymu. Boro rūgštis prijungia kai kurių neorganinių rūgščių likučius, gamindama vadinamąsias hetero- polirūgštis.

Iš karštų (107° temp.) boro ortorūgšties tirpalų kristalinasi boro metarūgštis — HBO_2; šildoma ortorūgštis iki 139° temp. virsta boro tetrarūgštimi — $H_2B_4O_7$, kuri dar aukštesnėje temperatūroje atskelia visą vandenį ir virsta B_2O_3.

Didžiausi boro rūgšties kiekiai suvartojami emalėms gaminti. Kai kur ji vartojama maisto produktams konservuoti. Medicinoje, dėl dezinfekuojančio veikimo, vartojama kaip priemonė prieš

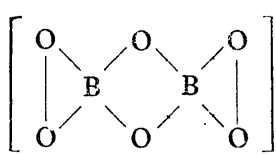
prakaitavimą. Kai kurių vaistų sudėtin taip pat įeina boro rūgštis. Technikoje ji vartojama žvakių knatams sukietinti ir kai kuriems dažams gaminti.

Boratai. Dauguma žinomų boratų yra ne orto ir ne meta, bet kitų, dar mažiau vandens turinčių, boro rūgščių druskos. Šarminių metalų boratai lengvai tirpsta vandenyje ir, dėl vykstančios hidrolizės, rodo šarminę reakciją. Kitų metalų boratai vandenyje mažai tetirpsta. Svarbiausias boratas yra boraksas.

Perboratai ir boratų peroksihidratai. Perboratais vadinami boratai, kuriuose deguonies atomas yra pakeistas peroksi grupe —O—O—. Tačiau dabartiniu metu perboratais yra neteisingai vadinami boratų peroksihidratai. Tai yra boratai, kurių kristalizacinis vanduo arba jo dalis yra pakeista hidroperoksidu. Šie junginiai gaunami veikiant boratus šarminių metalų peroksidais arba šarmų ir hidroperoksido tirpalu.

Perboratai, ištirpę vandenyje, hidrolizinasi ir lygiai kaip ir peroksihidratai atpalaiduoja H_2O_2; todėl juos identifikuoti vienus greta kitų nėra lengva. Anot Rizenfeldo perboratai kambario temperatūroje išskiria jodą iš kalio jodido, o peroksihidratai išskiria jodą tik aukštesnėje temperatūroje.

Iš perboratų tikrai yra žinomi $NaBO_3$, KBO_3 ir NH_4BO_3. Amonio perborato struktūra pagal Mencelį yra tokia:



$(NH_4)_2$.

Kadangi boratų peroksihidratai vandeniniuose tirpaluose atskelia H_2O_2, kuris savo ruožtu atskelia atominį deguonį, veikiantį kaip balinanti priemonė, tai dideli tų junginių kiekiai suvartojami skalbimo ir balinimo reikalams. Balinimo reikalams jie vartojami net kosmetikoje, pvz. plaukams šviesinti. Be to, jie vartojami dezinfekcijos reikalams.

Iš peroksihidratų geriausiai žinomas ir daugiausiai vartojamas vadinamasis „perboraksas“ — $Na_2B_4O_7 . H_2O_2 . 9H_2O$. Ši

druska gaunama, sumaišius boro rūgšties ir natrio peroksido tirpalus:

$$4H_3BO_3 + Na_2O_2 = Na_2B_4O_7 . H_2O_2 . 5H_2O.$$

Toji pati druska gaunama maišant natrio boratą su hidroperoksido tirpalu. Tai yra balta, kristalinė medžiaga. Druskos tirpumas yra nedidelis — tik 2,5%. Prekyboje vartojama druska turi apie 10% atsipalaiduojančio, t. y. aktyvaus, deguonies. Seniau vartoti „persil" skalbimo milteliai turėjo apie 10% natrio borato peroksihidrato. Kitos skalbimo miltelių sudedamosios dalys yra išdžiovintas muilas ir soda. Kai kurie peroksihidratai netirpsta vandenyje ir yra vartojami dantų miltelių gamyboje.

Boro fluoridas — BF_3 yra bespalvės, dvokiančios dujos; lyg. sv. (oro atžvilgiu) 2,37; vir. temp. —101°; lyd. temp. —128°. Gaunamas šildant boro trioksido ir kalcio fluorido mišinį su sieros rūgštimi:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O.$$

Boro fluoridas nedega, vanduo jį lengvai hidrolizina; todėl atvirame ore jis skleidžia boro rūgšties rūką:

$$BF_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HF.$$

Hidrolizės metu pasidarantis fluoro vandenilis tuojau susijungia su dar nehidrolizintomis boro fluorido molekulėmis į hidro boro tetrafluoridą:

$$BF_3 + HF = HBF_4.$$

Tai yra stipri, už fluoro vandenilį stipresnė, rūgštis, vandenyje beveik patvari; stiklo ji neėda. Virinama vandenyje skyla, gamindama oksirūgštis. Hidro boro tetrafluorido druskos gaunamos tirpinant rūgštyje atitinkamų metalų oksidus, hidroksidus arba karbonatus. Daugelis tų druskų yra vandenyje tirpios medžiagos; tik kalio druska mažai tetirpsta vandenyje. Boro hidrofluoridas yra nuodingas.

Boro fluoridas prijungia ne tik fluoro vandenilį, bet ir kai kuriuos kitus junginius, pvz. su amoniaku gamina linkusį sublimuotis — $BF_3 . NH_3$. Kiti amoniako junginiai kaip $BF_3 . 2NH_3$ ir $BF_3 . 3NH_3$ yra mažiau patvarūs.

Boro chloridas gaunamas šildant borą chloro arba sauso chloro vandenilio srovėje. Be to, jisai pasidaro leidžiant chlorą į įkaitintą boro trioksido ir anglies mišinį. Tai yra bespalvis, judrus, ore rūkstąs skystis; lyg. sv. 1,43; vir. temp. 18°; lyd. temp. 107°.

Vanduo hidrolizina boro chloridą:

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl.$$

Boro chloridas, kaip ir fluoridas, taip pat prijungia neutralias molekules, ypač chloridus (PCl_3, $POCl_3$ ir $NOCl$). Boro chloridas reaguoja su alkoholiais pasidarant esteriams:

$$BCl_3 + 3C_2H_5OH = B(OC_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Ši reakcija gali vykti palaipsniui ir gali pasidaryti dichloro boro rūgšties metilo esteris — $B(OCH_3)Cl_2$ arba monochloro boro rūgšties metilo esteris — $B(OCH_3)_2Cl$. Visi tie esteriai yra skaidrūs skysčiai; vanduo juos skaido į boro rūgštį, alkoholį ir chloro vandenilį.

Boro bromidas BBr_3 yra tirštas, ore rūkstąs skystis; lyg. sv. 2,65; vir. temp. 90,5°; lyd. temp. — 46°. Aplamai, visais savo savumais jisai panašus į boro chloridą.

Boro jodidas — BJ_3 yra bespalviai, higroskopiški kristalai; lyd. temp. 43°; vir. temp. 210°. Jis tirpsta anglies disulfide, anglies tetrachloride ir benzole.

Boro sulfidas — B_2S_3 yra balta į stiklą panaši masė, gaunama kaitinant borą sieros garuose. Jisai truputį tirpsta fosforo trichloride. Iš tirpalo išsikristalina gražių adatėlių pavidalo; lyg. sv. 1,55, lyd. temp. 310°. Reaguodamas su vandeniu, gamina boro rūgštį ir sieros vandenilį.

Boro fosforo oksidas — BPO_4. Į jį reikia žiūrėti kaip į dvigubą boro trioksido ir fosforo pentoksido junginį. Gaunamas lydant boro ir fosforo rūgščių mišinį. Tai yra balti milteliai. Kristalinasi su 3, 4, 5 ir $6H_2O$ molekulėmis.

Iš analizės. Kokybinis boro junginių aptikimas pagrįstas tuo, kad lakūs boro junginiai nudažo bespalvę liepsną žaliai. Tam tikslui boro junginiai paverčiami lakiu boro rūgšties metilo esteriu, kuris pasidaro veikiant rūgštis arba boratus metilo alkoholiu ir sieros rūgštimi:

$$B(OH)_3 + 3HOCH_3 = B(OCH_3)_3 + 3H_2O.$$

Sieros rūgštis čia tik atima vandenį.

Tiriant mineralus, jie sumaišomi su kalcio fluoridu ir sieros rūgštimi ir dedami į liepsną; pasidaręs lakus boro fluoridas taip pat nudažo liepsną žaliai.

Kurkumos popierius, sušlapintas boro rūgšties tirpalu, džiūdamas aukštesnėje temperatūroje, nusidažo raudonai.

Atskirų boro rūgščių identifikuoti negalima, nes jos nepatvarios.

Kiekybiniai nustatant boro rūgštį, ji paverčiama metilo esteriu, kuris sugaudomas kalcio šarmais:

$$2B(OCH_3)_3 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Ca(BO_2)_2 + 6CH_3OH.$$

Boro kiekis apskaičiuojamas iš iškaitinto kalcio metaborato svorio.

Tūrio metodu nustatant boro rūgštį, ji titruojama šarmais su metiloranžu, po to tirpalan pridedama suvartotiems šarmams ekvivalentingas kiekis druskos rūgšties, kuri išstumia boro rūgštį; tuomet pridedama glicerino arba manito, kad boro rūgštį paversti stipresne rūgštimi ir nutitruojama natrio šarmais su fenolftaleinu.

3. ALIUMINIS

Po silicio ir deguonies aliuminis yra daugiausia paplitęs elementas, jis sudaro apie 8% žemės plutos.

Aliuminio junginiai, ypač alūnas, jau ir senovėje buvo žinomi ir vartojami. Herodotas ir Plinius savo raštuose jau mini alūną. Gryną alūną pagaminti išmoko alchemikai. Aliuminio oksidas buvo pagamintas 1754 m., o palaidas aliuminis gautas 1827 m., redukuojant bevandenį aliuminio chloridą kalio amalgama, bet šitaip pagaminto aliuminio kaina prilygo kilniųjų metalų kainai. Būdą pramoninei aliuminio gamybai pasiūlė 1854 m. Devilis (Deville), bet ir jo būdas nesuvaidino didesnio vaidmens, nes čia aliuminis turėjo būti gaminamas brangaus natrio pagalba. 1865 m. rusų mokslininkas Nikolajus Nikolajevičius Beketovas savo veikale „Vienų elementų išstūmimo kitais reiškinio tyrimai" išdėstė pramoninį būdą grynam aliuminiui gauti, panaudojant magnio junginius aliuminiui redukuoti iš jo oksido, ištirpinto išlydytame kriolite. Šis metodas pasirodė tada rentabiliausias, ir jį ėmė taikyti užsieniniai fabrikai (Ruane, Bremene). Tačiau aliuminio gamyba pasidarė tikrai masinė tik tada, kai buvo rastas būdas aliuminio oksidams gauti iš pirminės žaliavos — boksitų. Šis būdas buvo ištobulintas rusų inžinieriaus D. A. Peniakovo 1894 metais; 1899 m. Tenelevo gamykloje Peterburge ir Jelabugo cheminėje gamykloje buvo pasiūlytas dar geresnis būdas Al_2O_3 gauti iš boksitų, kuris, iš esmės, tebenaudojamas ligi šiol visame pasaulyje. Rusijoje buvo išspręstos ne tik aliuminio pagrindinės techninės problemos, bet ir aliuminio gavimo teorija. Tą teoriją sudarė Peterburgo politechninio instituto profesorius Pavlas Pavlovičius Fedotjevas, autorius veikalo „Eksperimentiniai aliuminio elektrometalurgijos tyrinėjimai" (1912 m.).

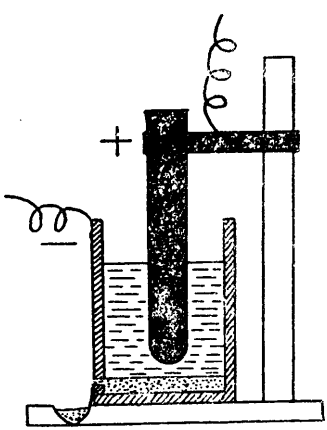
Aliuminis gamtoje. Aliuminis turi didelę trauką į deguonį, todėl gamtoje palaidas nerandamas. Didžiausi aliuminio kiekiai randami dvigubų silikatų pavidalu, pvz. lauko špatuose ir žėručiuose arba jų skaidymosi produkte — molyje. Aliuminio oksidas — Al_2O_3 randamas korundo ir šmirgelio

(naždako) pavidalu. Jo oksihidratas — b o k s i t a s — $AlO(OH)$ yra labai svarbi žaliava aliuminiui gaminti. Tam pačiam reikalui nemažos reikšmės turi ir k r i o l i t a s — Na_3AlF_6.

Vulkaninėse padermėse aliuminis drauge su siliciu sudaro įvairius a l i u m o s i l i k a t u s, kurių atstovai yra l a u k o š p a t a i ir ž ė r u č i a i, pvz.

Lauko špatai	Žėručiai
$KAlSi_2O_8$ — ortoklazas,	$KH_2Al(SiO_4)_3$ — muskovitas,
$NaAlSi_3O_8$ — albitas,	$KHMg_2Al_2(SiO_4)_3$ — biotitas,
$Ca(AlSiO_4)_2$ — anortitas,	$Li_3AlF_2Si_3O_8$ — lepidolitas.

Lauko špatuose dalis aliuminio gali būti pakeista geležimi. Yrant lauko špatams, pasidaro k a o l i n i t a s — $H_4Al_2Si_2O_9$, kuris, susimaišęs su įvairiomis priemaišomis (Fe_2O_3), sudaro m o l i u s. Pilnai špatams suirus, pasilieka hidratuotas aliuminio oksidas — $Al_2O_2 . aq$ (boksitas). Boksitų yra Urale, Tichvino rajone, Prancūzijoje, Belgijoje ir kituose kraštuose.



30 pav. Al gavimas

Gavimas. Dabartiniu metu aliuminis gaminamas elektrolizinant anglies (retortų grafitas) elektrodais aliuminio oksido kriolitinį tirpalą (*30* pav.). Prie katodo išsiskiriantis aliuminis susilydo ir susirenka vonios dugne. Vonios temperatūra esti arti 1000°. Prie anodo atsipalaiduojantis deguonis oksidina anglies elektrodą iki CO. Skilimo potencialai 950° temp. yra tokie: NaF 4,5, AlF_3 3,5 ir Al_2O_3 2,18 V. Kadangi didžioji įtampos dalis suvartojama vonios varžai nugalėti, tai praktiškai elektrolizinama 5—6 V įtampa 0,7—0,9 A srovės tankumu (anodo cm^2).

Aliuminiui gauti vartojamas boksitas retai tebūna pakankamai grynas. Nepageidaujamos, boksite pasitaikančios, priemaišos yra silicio ir geležies oksidai, kuriems pašalinti boksitas lydomas su

soda arba šildomas autoklavose su NaOH. Pasidaręs aliuminatas suskaidomas anglies dioksidu:

$$2Al(OH)_4^- + CO_2 = 2Al(OH)_3 + H_2O + CO_3^{--}.$$

Aliuminio gavimo išlaidas galima apytikriai suskirstyti taip: 32% Al_2O_3, 4% kriolitas, 12% elektrodų anglis ir 25% elektros energija. Boksito kaina sudaro tik apie 6% visų išlaidų.

Beveik visos šalys, produkuojančios aliuminį, mėgina boksitą pakeisti moliu. Aliuminio oksidui iš molio gauti yra pasiūlyti keli įvairūs būdai, kurių dauguma pagrįsti molio tirpinimu įvairiose rūgštyse.

Elektrolize gautas aliuminis kartais dar esti valomas lydant jį tam tikrose krosnyse. Aplamai, vartojamas aliuminis esti gana grynas (99,5%); priemaišas sudaro silicis, geležis ir kartais varis.

Savumai. Aliuminis yra baltos spalvos metalas; lyg. sv. 2,70, lyd. temp. 659°, vir. temp. 2270°. Aliuminio elektrinis laidumas yra beveik triskart didesnis kaip geležies ir perpus mažesnis kaip vario. Dėl jo didelės slaptosios lydymo šilimos jį sunku sulydyti, bet sulydytas jis lieka ilgiau skystas negu kiti metalai. Aliuminis yra labai tąsus ir kalus; jį galima ištempti į labai ploną vielą ir išvalcuoti į labai ploną skardą (aliuminio staniolis).

Atvirame ore aliuminis gerai laikosi, nes jo paviršiuje pasidariusi aliuminio oksido plėvelė apsaugo jį nuo tolesnio deguonies veikimo. Dėl tos pat priežasties vanduo ir vandens garai net aukštoje temperatūroje aliuminio neveikia. Daugelio rūgščių ir šarminių metalų hidroksidų tirpalai aliuminį tirpina. Prask. organinės rūgštys aukštesnėje temperatūroje taip pat tirpina aliuminį. Pridėtas natrio chloridas pagreitina aliuminio tirpimą rūgštyse. Koncentruota acto rūgštis, lygiai kaip ir riebiosios organinės rūgštys, aliuminio neveikia. Tiek praskiesta, tiek koncentruota azoto rūgštis žemoje temperatūroje aliuminio neveikia, o šildant aliuminis ima staiga reaguoti.

Oksidą, trukdantį aliuminio oksidinimąsi, lengva pašalinti, patrynus aliuminio paviršių gyvsidabriu. Amalgamuotas aliuminio paviršius taip greit oksidinasi, kad aliuminio oksido sluoks-

nis tiesiog augte auga. Aliuminio amalgamos aktyvumas yra naudojamas organinėje chemijoje redukavimo reikalams. Aliuminio žirneliai amalgamuojami apipilant juos gyvsidabrio dichlorido tirpalu.

Padegtas smulkus aliuminis sudega iki aliuminio oksido; vienas aliuminio g duoda 7300 kal šilimos. Dėl aliuminio didelės traukos į deguonį jisai vartojamas sunkiai gaunamiems metalams iš oksidų išstumti.

Reaguodamas su chloru aliuminis taip pat atpalaiduoja daug šilimos; su skystu bromu aliuminis užsidega, su siera reaguoja tik aukštesnėje, o su azotu — tik labai aukštoje temperatūroje.

Vartojimas. Kai aliuminis atpigo, jisai imta labai plačiai vartoti. Įvairios aparatų dalys ir indai daromi iš aliuminio. Vartojamų aliuminio indų parudavimas priklauso nuo esančių priemaišų. Aliuminio indai valomi pelenais arba smulkiu smėliu.

Iš aliuminio liekanų gaminami aliuminio milteliai ir vartojami kaip dažai. Aliuminis ima išstumti brangų varį iš elektrotechnikos, nors aliuminio laidumas tesudaro 60% vario laidumo; bet dėl žymiai mažesnio lyg. sv. imami storesni aliuminio laidai tą trūkumą daugiau negu išlygina. Dėl lengvumo aliuminis vartojamas lengviesiems lydiniams gaminti. Lengvieji lydiniai plačiai vartojami lėktuvų ir autovežimių statyboje. Iš lengvųjų lydinių paminėtini šie: magnalis (10—30% Mg), diuraliuminis (90—95% Al, 2—5% Cu, 0,5—2% Mg, 0,5—1,2 % Mn, 0,2—1% Si), sklleronas, be aliuminio, turi apie 12% Zn, 3% Cu, 0,6% Mn, 0,5% Fe, iki 0,5% Si ir 0,08% Li, hidronalis yra jūrų vandeniui atsparus aliuminio lydinys su 3—12% magnio.

Geležies ir plieno gamyboje aliuminis, kaip deguonio atėmėjas, vartojamas šalinant geležies oksidą (redukuojant) iš sulydytos geležies. Aliuminio žirneliai vartojami Beketovo atrastoje aliumotermijos reakcijoje, gaunant Cr, Mn, Ti ir kai kuriuos kitus metalus iš oksidų. Padegamoms bomboms ir geležiai suvirinti vartojamas termitas yra aliuminio mišinys su geležies oksidu. Ploni aliuminio lapeliai vartojami šokoladui ir kitiems maisto produktams įpakuoti. Pastaruoju metu aliuminis

vartojamas kitiems metalams aliumininti apsaugojimui nuo korozijos. Aliuminis vartojamas net veidrodžių gamyboje, ypač teleskopuose. Aliuminio paviršius ilgiau ir geriau už kitus metalus reflektuoja, ypač ultravioletinius spindulius.

Aliuminio junginiai. Visuose paprastuose junginiuose aliuminis yra trivalentis. Iš deguoninių aliuminio junginių aliuminio oksidas pasižymi nepaprastu savo kietumu, o hidroksidas — amfoteriniu pobūdžiu. Dauguma aliuminio junginių kristalinasi su dideliu vandens molekulių kiekiu. Stipriųjų rūgščių aliuminio druskos tirpsta vandenyje. Iš silpnųjų ir vidutinio stiprumo rūgščių druskų vandenyje netirpsta fosfatas, boratas ir silikatas. Aliuminio jonai yra bespalviai ir smarkiai hidratuoti. Net stipriųjų rūgščių aliuminio druskos vandens tirpale yra stipriai hidrolizintos. Beveik visos aliuminio druskos gaminamos iš aliuminio sulfato, kuris savo ruožtu gaminamas iš boksito. Dažniausiai vartojami aliuminio junginiai yra jo oksidas — Al_2O_3, sulfatas — $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ ir alūnas — $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Aliuminio karbidas — Al_4C_3 pasidaro kaitinant elektros krosnyje aliuminio oksido ir anglies mišinį. Veikiant vandeniu aliuminio karbidą, atsipalaiduoja metanas:

$$Al_4C_3 + 6H_2O = 2Al_2O_3 + 3CH_4.$$

Aliuminio nitridas — AlN gaunamas kaitinant elektros krosnyje aliuminio oksido ir anglies mišinį azoto atmosferoje:

$$N_2 + Al_2O_3 + 3C = 2AlN + CO.$$

Buvo bandyta ta reakcija naudotis gaunant iš oro azoto junginius, nes aliuminio nitridas su vandeniu duoda amoniaką:

$$2AlN + 3H_2O = Al_2O_3 + 2NH_3.$$

Aliuminio organiniai junginiai. Gyvsidabrio alkilai 100° temp. reaguoja su aliuminiu:

$$2Al + 3Hg(CH_3)_2 = 2Al(CH_3)_3 + 3Hg.$$

Aliuminio alkilai yra bespalviai skysčiai. Aliuminio metilas verda 130°, o etilas 194° temp. Ore jie visi užsidega, vanduo juos skaido į aliuminio hidroksidą ir atitinkamą angliavandenilį. Alkilai yra iš dalies pakeičiami halogenais. Nustatyta, kad aliuminio alkilų molekulės yra asocijuotos.

Aliuminio oksidas — Al_2O_3 pasidaro degant aliuminiui ir kaitinant aliuminio hidroksidą arba Al lakiųjų, deguoninių rūgščių druskas. Tai yra vandenyje netirpūs (o iškaitinti ir rūgštyse netirpūs), balti amorfiniai milteliai. Gamtoje randamas kristalinis korundas dėl priemaišų turi nešvariai pilką spalvą. Gamtoje randami brangakmeniai kaip rubinas (raudonas) arba safiras (mėlynas) yra korundo atmainos. Rubino ir safiro nudažymas priklauso nuo priemaišų, todėl jis gali būti ir kitoks, pvz. žalias (orientalinis smaragdas), violetinis (orientalinis ametistas), geltonas (orientalinis topazas) ir t. t. Kadangi aliumotermiškai galima pagaminti dirbtinį korundą, tai tuo pačiu galima pagaminti ir suminėtus brangakmenius. Dabartiniu metu dirbtinių brangakmenių gaminami dideli kiekiai, ir jie nebebranginami. Geležies oksido ir kvarco priemaišų turintis smulkus korundas, vadinamas šmirgeliu (nažd a k u), vartojamas šlifavimui. Be to, korundas vartojamas ugniai atsparioms medžiagoms gaminti, pvz. cemento krosnims iškloti. Didžiuliai aliuminio oksido kiekiai, gaunami iš boksito ir molio, suvartojami aliuminio gamyboje. Aliuminio oksidas žinomas trijose modifikacijose: alfa forma, lyg. sv. 3,99, heksagonalinės sistemos kristalai; beta forma lyg. sv. 3,3, gaunama iš lėto aušinant alfą oksidą; trečioji, arba kubinė, modifikacija, lyg. sv. 3,4, gaunama džiovinant boksitą arba hidrargilitą; ši modifikacija virš 1000° temp. virsta alfa modifikacija.

Aliuminio hidroksidai. Veikiant aliuminio druskų tirpalus amoniako tirpalais, išsiskiria į želatiną panašių nuosėdų:

$$2AlCl_3 + 6NH_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 6NH_4Cl.$$

Veikiant stiprių šarmų pertekliumi nuosėdų nepasidaro, nes pasigamina tirpūs aliuminatai. Aliuminio hidroksidas yra amorfinio oksido hidrogelis ($Al_2O_3 . nH_2O$), kuris pamažu (šildomas— greitai) virsta kristaliniu aliuminio metahidroksidu — AlO . OH. Tas pats metahidroksidas mišinyje su oksido hidrogeliu gaunamas hidrolizinant aliuminio druskas, jei hidrolizės metu atsipalaidavę vandenilio ionai sujungiami, pvz. virinant su soda arba su acetatais. Esant šarmų pertekliui, nuosėdų nepasidaro, nes pasigamina tirpūs aliuminatai.

Aliuminio ortohidroksidas — $Al(OH)_3$ pasidaro baltų nuosėdų pavidalo, suardžius ištirpusius aliuminatus anglies dioksidu:

$$2Al(OH)_4^- + CO_2 = 2Al(OH)_3 + CO_3^{--} + H_2O.$$

Gamtoje jisai randamas kristalinio h i d r a r g i l i t o pavidalu. Kristalinis ortohidroksidas (lyg. sv. 2,42) labai sunkiai tirpsta rūgštyse; 100° temp. jisai nekitėja; keliolika dienų šildomas 150° temp. virsta kristaliniu metahidroksidu — AlO . OH, kuris gamtoje randamas b o k s i t o pavidalu. Gamtoje randama kita metahidroksido modifikacija (rombiniai kristalai) vadinama d i a s p o r u. Diasporas šildomas 420° temp. netenka vandens ir virsta korundu. Dirbtinis metahidroksidas, vadinamas b i o m i t u, jau 300° temp. netenka vandens ir virsta kubiniu (gama) aliuminio oksidu, bet ne korundu.

Aliuminio hidroksidai yra netirpios, amfoterinės medžiagos, todėl (imant formaliai) esant aliuminio hidroksidams kontakte su vandeniu galioja pusiausvyra:

$$Al^{+++} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows 3H^+ + AlO_3^{---}.$$

Dėl tos priežasties aliuminio hidroksidas tirpsta rūgštyse, gamindamas aliuminio druskas, bet tirpsta ir stipriuose šarmuose, virsdamas aliuminatais.

Aliuminio hidroksidai vartojami kitiems aliuminio junginiams, ypač aliuminio sulfatui, gauti. Gaminant oksidą, reikia hidroksidą iškaitinti aukštoje temperatūroje, nes nepakankamai iškaitintas ir ataušęs oksidas vėl prisitraukia vandenį. Boksitas vartojamas ne tik kaip žaliava aliuminiui gauti, bet iš jo daromos dar ir ugniai atsparios plytos. Tam tikslui jisai kaitinamas su moliu.

Aliuminatai gaunami tirpinant šarmuose aliuminį arba aliuminio hidroksidą. Yra nustatyta, kad aliuminatų tirpaluose yra tokių ionų:

$$Al(OH)_4^-,\ Al(OH)_5^{--},\ Al(OH)_6^{---}.$$

Iš to seka, kad juos reikia vadinti hidroksialiuminatais. Lydant gaunami bevandeniai aliuminatai yra bendros $M^{II}Al_2O_4$ formulės.

Tokių kristalinių junginių randama ir gamtoje, jie vadinami š p i n e l i a i s; paprastasis špinelis — $MgAl_2O_4$, cinko špinelis — $ZnAl_2O_4$ ir kiti. Špineliuose aliuminis gali būti pakeistas trivalenčiu chromu arba geležimi. Rentgenografiškai yra įrodyta, kad špineliai nėra aliuminatai, nes jie neturi AlO_2^- grupės; surastos juose grupės yra MgO_4^{-6}. Tuo būdu paprastojo špinelio formulę reikėtų rašyti taip: $Al_2(MgO_4)$. Rūgštys beveik neveikia bevandenių aliuminatų, o hidroksialiuminatai lengvai tirpsta rūgštyse. Šarminių aliuminatų praskiesti tirpalai iš lėto išskiria kristalinį aliuminio ortohidroksidą.

Aliuminio fluoridas — AlF_3 gaunamas leidžiant fluoro vandenilį pro raudonai įkaitintą aliuminį arba aliuminio oksidą:

$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O.$$

Lydant kriolitą su aliuminio sulfatu, taip pat pasidaro aliuminio fluoridas:

$$2Na_3AlF_6 + Al_2(SO_4)_3 = 4AlF_3 + 3Na_2SO_4.$$

Bevandenis aliuminio fluoridas yra balti milteliai, lyg. sv. 3,10. Jis netirpsta nei vandenyje, nei rūgštyse, nei šarmuose. Pramonėje vartojamas kaip priemaiša į sulydytą masę, gaminant aliuminį. Su šarminių metalų fluoridais jisai gamina baltas, mažai tirpias, kompleksines druskas M^IAlF_4, $M_2^IAlF_5$ ir $M_3^IAlF_6$ tipų.

Kriolitas — Na_3AlF_6 yra dvigubas natrio ir aliuminio fluoridas. Didžiuliai jo kiekiai randami Grenlandijoje. Jo lyg. sv. 2,95, kietumas 3, lyd. temp. 1000°. Rūgštys jį mažai teveikia; virinamas šarmų tirpaluose pamažu suskyla. Dideli jo kiekiai suvartojami aliuminio gamyboje, todėl nesitenkinama jo natūraliais ištekliais, bet dar gaminamas dirbtiniu būdu. Tuo tikslu kalcio fluoridas lydomas su kalio sulfatu ir anglimi; pasigaminęs kalio fluoridas veikiamas natrio sulfatu, kad būtų gautas natrio fluoridas ir atpalaiduotas kalio sulfatas. Veikiant natrio fluoridu aliuminio sulfatą, gaunamas kriolitas:

$$CaF_2 + K_2SO_4 + 4C = CaS + 2KF + 4CO;$$
$$2KF + Na_2SO_4 = 2NaF + K_2SO_4;$$
$$12NaF + Al_2(SO_4)_3 = 2Na_3AlF_6 + 3Na_2SO_4.$$

Aliuminio chloridas — $AlCl_3$. Bevandenė druska gaunama kaitinant aliuminį arba aliuminio oksido ir anglies mišinį chloro srovėje. Tai yra balta, kristalinė masė, lyg. sv. 2,44. Aliuminio chloridas lengvai sublimuojasi 183° temp.; po spaudimu lydosi 193° temp. Arti sublimavimosi temp. jo molekulės yra dvigubos, kurios 800° temp. visiškai suskyla į $AlCl_3$. Jisai tirpsta beveik visuose organiniuose tirpikliuose. Ore pritraukia vandens garus, hidrolizinasi ir smarkiai rūksta:

$$AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl.$$

Vandenyje gerai tirpsta. Dėl vykstančios hidrolizės vandeniniai tirpalai turi rūgščią reakciją. Garinant tirpalą, išsikristalina heksahidratas — $AlCl_3 . 6H_2O$. Tai yra bespalviai, higroskopiški kristalai. Bevandenis chloridas lengvai prijungia amoniaką, virsdamas $AlCl_3 . 6NH_3$. Tai yra lengvi, balti milteliai, tik 180° temp. atskeliantieji amoniaką. Bevandenis chloridas jungiasi su daugeliu organinių junginių — rūgščių chloridais, eteriais, esteriais ir kt. Vanduo tuos junginius lengvai skaido. Panašius junginius, nepatvarius vandens atžvilgiu, jisai gamina ir su daugeliu neorganinių medžiagų, kaip H_2S, PCl_5, šarminių metalų chloridais ir t. t.

Aliuminio chloridas, priešingai kitoms druskoms, geriau praleidžia elektros srovę kietas negu sulydytas; lydant jo tūris padidėja beveik dvigubai. Anot Bilco, kietas aliuminio chloridas susideda iš jonų, o sulydytas iš molekulių.

Bevandenis aliuminio chloridas vartojamas organinėms sintezėms, kaip kondensuojanti priemonė, halogenų perdavėjas, katalizatorius ir, ypač, Fridelio-Krafto reakcijoje chloro vandeniliui atskelti ir mišriems angliavandeniliams gaminti:

$$CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H_5 . CH_3 + HCl.$$

Pastaruoju metu daug jo suvartojama dažų, kvepiančių aliejų gamyboje ir mineralinių aliejų krekingo procese.

Aliuminio bromidas — $AlBr_3$ yra bespalvės plokštelės, lyg. sv. 3,2, lyd. temp. 97,5°, vir. temp. 265°. Iš vandens kristalinasi $AlBr_3 . 6H_2O$ pavidalo.

Aliuminio jodidas — AlJ_3 yra panašus į bromidą; lyg. sv. 3,95, lyd. temp. 191°, vir. temp. 382°. Aliuminio jodidas, lygiai kaip ir aliuminio bromidas, kietoje būsenoje elektros nepraleidžia.

Aliuminio nitratas — $Al(NO_3)_3$ gaminamas tirpinant aliuminio hidroksidą azoto rūgštyje arba veikiant aliuminio sulfatą švino nitratu. Tai yra tirpi druska, vartojama kaip kandikas ir kaitinimo tinklelių (lempoms) gamyboje.

Aliuminio sulfatas — $Al_2(SO_4)_3$ gaunamas tirpinant aliuminio hidroksidą karštoje konc. sieros rūgštyje. Aliuminio hidroksidas čia dažnai pakeičiamas boksitu arba net moliu.

Bevandenė druska yra balti milteliai, lyg. sv. 2,71. Hidratas — $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ yra baltos, pailgos, bespalvės adatėlės; jo skonis rūgštokas ir lyg. sv. 1,62. Tirpumas vandenyje yra toksai:

0°	10°	20°	30°	50°	100°	temp.
31,2	33,5	36,2	40,5	52,2	89,1	g $Al_2(SO_4)_3$/100 g vandens.

Vandeniniai tirpalai, dėl vykstančios hidrolizės, turi rūgščią reakciją. Hidrolizės produktai yra net kristaliniai, pvz. gamtoje randamas aliuminitas — $(AlO)_2SO_4 . 9H_2O$. Žinoma yra ir rūgšti druska — $AlH(SO_4)_2 . 15H_2O$; ji gaunama kristalinant sulfatą iš rūgščių tirpalų. Iš šiltų tirpalų aliuminio sulfatas kristalinasi su 16 molekulių vandens, be to, yra žinomi hidratai su 27, 10 ir $6H_2O$. Kristalinis sulfatas, šildomas iki 340° temp., netenka viso kristalizacinio vandens, o 600° temp. pradeda atskelti SO_3.

Daug aliuminio sulfato suvartoja popieriaus fabrikai popieriui klijuoti. Jo mišinys su dervinių rūgščių natrio druska dedamas į dar skystą popieriaus masę. Mainų reakcijos rezultate pasidaręs dervinių rūgščių aliuminis suklijuoja popieriaus plaušelius. Be to, aliuminio sulfatas vartojamas kailiams išdirbti, dažymo pramonėje kaip kandikas ir kitoms aliuminio druskoms gaminti.

Aliuminio sulfato vartojimas kandiku pagrįstas jo palinkimu hidrolizintis ir išskirti aliuminio hidroksidą, kuris, nusėdęs pluošte, prijungia organinius dažus (sudaro lakus). Medvilnės pluoštuose aliuminio hidroksidas nesilaiko, todėl medvilnė pirma įmirkoma aliuminio sulfato tirpale ir po to merkiama į sodos tirpalą, tuo būdu aliuminio hidroksidas pasidaro pačiuose pluoštuose.

Alūnai yra vienvalenčių ir trivalenčių metalų sulfatų dvigubos druskos bendros $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 . 12H_2O$ sudėties. Čia M^{I} gali būti bet kuris šarminis metalas, amonis arba vienvalentis talis, o M^{III} aliuminis, trivalentė geležis arba trivalentis chromas. Paprastasis alūnas yra kalio aliuminio sulfatas — $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$. Jisai kristalinasi bespalviais oktaedrais, turi rūgštų, sutraukiantį skonį, lyg. sv. 1,75. 92,5° temp. alūnas susilydo savo kristalizaciniame vandenyje, o dar aukštesnėje temperatūroje netenka kristalizacinio vandens. Alūno tirpumas vandenyje smarkiai didėja su temperatūra:

0°	15°	30°	60°	92,5°	100°	temp.
2,95	5,04	8,4	24,8	119,5	154	g $KAl(SO_4)_2$/100 g vandens.

Alūnas gaminamas iš molio. Išdžiovintas molis veikiamas koncentruota sieros rūgštimi; po to masė garinama, pridedama kalio sulfato ir kristalinama. Alūnas vartojamas tiems pat reikalams, kaip aliuminio sulfatas. Medicinoje vartoja alūną kaip kraują koaguliuojančią priemonę.

Aliuminio sulfidas — Al_2S_3 gaunamas aukštoje temperatūroje tiesiog iš elementų. Vanduo jį labai smarkiai skaido, negalima jo gauti iš vandeninių tirpalų.

Aliuminio silikatai. Dvigubas aliuminio natrio silikatas randamas gamtoje gražaus, mėlyno mineralo l a p i s l a z u r i pavidalo. Jis žinomas iš seniausių laikų. Dabartiniu metu panašios sudėties medžiaga gaminama kaitinant molį su natrio sulfatu, soda, siera ir anglimi. Tai yra vadinamasis u l t r a m a r i n a s. Jo apytikrė sudėtis išreiškiama $3NaAlSiO_4 . Na_2S_3$ formule.

A l i u m i n i o m o n o s i l i k a t a s — $Al_2O_3SiO_2$ arba Al_2SiO_5 yra trimorfinis, jis randamas gamtoje trijų mineralų pavidalu, būtent: s i l i m a n i t a s (romb.), a n d a l u z i t a s (romb.) ir k i a n i t a s (trikl.). Silimanitas yra visų patvariausias. Kianitas ir andaluzitas 1350° temp. pereina į silimanitą, kurio lyd. temp. 1816°, lyg. sv. 3,2.

Gamtoje randamas geltonos spalvos brangakmenis t o p a z a s — $Al_2F_2SiO_4$ yra silimanitas, kurio vienas deguonies atomas pakeistas dviem fluoro atomais.

Palaidas aliuminio disilikatas — $Al_2O_3 . 2SiO_2$ arba $Al_2Si_2O_7$ nežinomas, bet jis yra hidratuotoje formoje $HAlSiO_4$ arba $Al_2Si_2O_7 . H_2O$ sudėties. Jis randamas ir kaolinito — $H_4Al_2Si_2O_9$ arba $Al_2Si_2O_7 . 2H_2O$ pavidalo. Kaitinamas kaolinitas virsta SiO_2 ir monosilikato mišiniu:

$$H_4Al_2Si_2O_9 = Al_2SiO_5 + SiO_2 + 2H_2O.$$

Dėl tos priežasties porceliane taip pat esti silimanito.

Molis ir kaolinas yra hidratuoti aliuminio silikatai smulkių, koloidinių dalelių pavidalo. Būdingi molio savumai yra jo mišinio su vandeniu plastiškumas ir virtimas kieta mase aukštoje temperatūroje. Plastiškos medžiagos spaudžiamos įgauna bet kurią formą ir ją išlaiko nustojus spausti. Molio plastiškumas didėja nuo šarmų (plastifikatorius) ir mažėja nuo rūgščių, nes rūgštys koaguliuoja koloidus. Molis, išdžiovintas 100° temp. ir sušlapintas vandeniu, vėl tampa plastiškas; pakaitintas iki 500° temp. netenka plastiškumo, nes suirę silikatai atskelia vandenį. Toksai „apdegintas" molis yra kietas, bet vandenį praleidžia. Apie 900° temp. molis pradeda sukepti, nes kai kurios jo dalys ima lydytis. Dar aukštesnėje temperatūroje molis susilydo.

Sausas molis yra minkšta, prie liežuvio limpanti medžiaga. Sušlapęs molis pasidaro plastiškas ir duodasi deformuojamas.

Molis yra lauko špato turinčių akmenų irimo produktas. Dėl tos priežasties molio sudėtis yra labai įvairi. Svarbiausios molio sudedamosios dalys yra Al_2O_3, SiO_2 ir H_2O. Seniau buvo manoma, kad molis yra tik negrynas kaolinas, bet pasirodė, kad molis ir kaolinas yra visiškai skirtingos medžiagos net ir tais atvejais, kai jų cheminė sudėtis yra labai panaši. Tiesa, daugelyje keramikoje vartojamų molių yra ir kaolino, bet tai yra tik atsitiktinis reiškinys.

Kaolino svarbiausioji dalis yra kaolinitas — $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$. Molyje kaolinito nėra arba jis pasitaiko tik atsitiktinai. Grynas kaolinas yra baltas ir, palyginti, mažai plastiškas. Iš kaolino gaminamas porcelianas.

Molis vartojamas įvairiems dirbiniams gaminti. Jisai esti gelsvas arba pilkas, retai baltas. Daug geležies oksido turintieji

moliai po išdeginimo esti raudonos spalvos. Molis, turintis smėlio priemaišų, vartojamas plytoms ir čerpėms gaminti. Kalcio ir magnio karbonatų turintis molis vadinamas m e r g e l i u, jis netinka molio dirbiniams gaminti. Mergelis vartojamas cemento gamyboje.

Molio pasidarymas yra ne vien mechaninis akmenų subyrėjimo procesas; čia lygiagrečiai vyksta ir įvairūs chemiški procesai, kaip hidrolizė, koloidų pasidarymas ir t. t. Kaolino pasidarymą iš lauko špato galima vaizduotis taip:

$$2KAlSi_3O_8 + 7H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4H_2SiO_3 + 2KOH.$$

Vandens sunešti molio klodai per ilgą laiką sukietėja ir virsta skalūnais.

Molio savumai priklauso nuo jo koloidinių dalelių smulkumo, esančių priemaišų ir SiO_2 bei Al_2O_3 kiekių santykio, kuris svyruoja nuo 0,5 iki 8. Molio plastiškumas didėja su silicio dioksido kiekiu. Aplamai, į molius galima žiūrėti kaip į sudėtingas aliumosilikatines rūgštis, iš dalies neutralintas natrio, kalio arba kalcio šarmais. Natris, kalis ir kalcis gana lengvai vienas kitą pakeičia molyje. Tatai turi didelės reikšmės dirvožemiui. „Natrio molis" yra labai plastiškas, toksai dirvožemis sunku įdirbti. „Kalio ir kalcio moliai" ne tokie plastiški kaip natrio. Dirvožemio savumus galima pakeisti, dedant kalkių arba laistant NaCl tirpalu. Tuo pagrįstas ir permutito (žr. silicį) vartojimas vandeniui minkštinti.

Kai molyje yra, palyginti, daug Al ir Si oksidų, bet mažai kitų metalų (K, Na, Ca, Mg, Fe) oksidų, tai molis esti baltos spalvos ir turi aukštą lyd. temp. (virš 1500°). Toksai molis vartojamas ugniai atspariems dirbiniams gaminti.

Aliuminio acetatas — $Al(C_2H_3O_2)_3$ gaminamas, veikiant aliuminio sulfatą švino arba bario acetatu. Toji druska dar lengviau hidrolizinasi negu kitos aliuminio druskos. Iš jos tirpalo pamažu skiriasi aliuminio hidroksido arba bazinio acetato nuosėdos. Ji vartojama kaip kandikas ir impregnavimui. Impregnuojami medvilniniai audiniai įmirkomi aliuminio acetato tirpale ir džiovinami. Hidrolizinantis druskai, pasidariusi acto rūgštis išgaruoja

ir audinyje lieka aliuminio hidroksidas, kuris sudaro vandeniui nepralaidžią plėvelę. Aliuminio acetatas vartojamas medicinoje kaip silpna antiseptinė priemonė.

Iš analizės. Kokybiškai aliuminis surandamas iš savotiškos išvaizdos jo oksihidrato, kuris pasidaro veikiant amoniaku aliuminio druskų tirpalus. Kiekybiškai nustatant aliuminį, jisai išskiriamas iš tirpalo tų pačių nuosėdų pavidalu. Kaitinamos nuosėdos virsta aliuminio oksidu — Al_2O_3 ir taip pasveriamos. Tiek kokybinėje, tiek kiekybinėje analizėje aliuminio hidroksido nuosėdos gaunamos veikiant analizuojamus tirpalus amonio hidroksidu, bet ne šarminių metalų hidroksidais, kurių pertekliuje aliuminio hidroksidas tirpsta virsdamas atitinkamu aliuminatu.

4. SKANDIS, ITRIS IR LANTANAS

Skandis, itris ir lantanas turi labai panašius savumus ir gamina panašius junginius. Aplamai, tų trijų elementų savumai dar nėra pakankamai gerai ištirti. Visi tie elementai linkę sudaryti kompleksinius junginius. Jų šarminė prigimtis stiprėja nuo skandžio link lantano. Skandis yra vienas iš trijų elementų, kurių savumus nusakė Mendeliejevas 1871 m. (ekaboras). Spėto ekaboro savumų pasitvirtinimas skandžiui buvo tiesioginis Mendeliejevo paskelbto elementų savumų periodiškumo dėsnio teisingumo įrodymas.

1794 m. išskirtas iš mineralo iterbito (vėliau pavadinto gadolinitu) itrio oksidas. Vėliau gautas ir pats elementas itris, veikiant natriu jo chloridą. Lantanas pirmą kartą buvo gautas 1841 m., veikiant kaliu lantano chloridą, o itris gautas 1879 m.

Tų elementų kiekiai žemės plutoje apskaičiuoti tokie: Y apie $5 \cdot 10^{-3}\%$, Sc ir La po $6 \cdot 10^{-4}\%$, jų mineralai yra labai reti. Yra žinomas skandžio mineralas torveitas — $Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ir itrio — gadolinitas — $2BeO \cdot FeO \cdot Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Visi tie elementai aptinkami nedideliais kiekiais monacite, cerite, ortite ir kituose lantanidų mineraluose, randamuose Urale, Skandinavijoj, Šiaurinėj Amerikoj ir Pietų Afrikoj.

Visi tie elementai (metalai) duoda trivalenčius, bespalvius ionus. Palaidi metalai gaunami kaitinant halogenidus su šarminiais metalais arba elektrolizinant sulydytas jų druskas. Geriau-

siai ištirtas lantanas. Tatai yra sidabro spalvos, kalus, kietesnis už alavą metalas. Deguonies atmosferoje jis užsidega 450° temp. Chloro atmosferoje dega kambario temperatūroje. Aukštesnėje temperatūroje jungiasi su vandeniliu ir su azotu (LaH_3, LaN). Lantanas skaido karštą vandenį:

$$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2.$$

Jis lengvai tirpsta rūgštyse, bet nereaguoja su šarmais. Su daugeliu metalų gamina lydinius. Su aliuminiu gamina patvarų intermetalinį junginį — $LaAl_4$.

Oksidai gaunami kaitinant hidroksidus arba karbonatus. Lantano oksidas pasidaro ir tiesiai iš elementų:

$$2La + 3O_2 = La_2O_3 + 457 \text{ kkal.}$$

Oksidai yra balti, purūs milteliai, vandenyje netirpsta, bet prijungia vandenį virsdami hidroksidais. Kaitinti oksidai, ypač Sc_2O_3, sunkiai betirpsta rūgštyse. Šarmuose visai netirpsta.

Hidroksidai savo išvaizda yra panašūs į aliuminio hidroksidą. Jie pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku metalų druskų tirpalus. Jie tirpsta rūgštyse, bet netirpsta šarmuose.

Karbonatai kristalinasi iš druskų tirpalų dedant šarminių metalų karbonatų. Jų sudėtis išreiškiama formulėmis: $Sc_2(CO_3)_3 . 12H_2O$, $Y_2(CO_3)_3 . 3H_2O$ ir $La_2(CO_3)_3 . 8H_2O$. Nusodinant šiltuose tirpaluose pasidaro ir bazinių druskų. Temperatūros atžvilgiu karbonatai elgiasi panašiai kaip nitratai.

Fluoridai mažai tetirpsta vandenyje. Lantano ir itrio fluoridai neduoda kompleksinių junginių su šarminių metalų fluoridais, o skandžio fluoridas gamina kompleksus.

Chloridai gaunami kaitinant oksido ir anglies mišinius chloro srovėje. $LaCl_3$ pasidaro ir tiesiog iš elementų. Chloridai yra baltos, higroskopinės, alkoholyje tirpios medžiagos. Jie gamina kristalohidratus, pvz. $ScCl_3 . 6H_2O$, $YCl_3 . 6H_2O$, $LaCl_3 . 7H_2O$. Kaitinami hidratai atpalaiduoja HCl ir virsta bazinėmis druskomis.

Nitratai kristalinasi iš karbonatų, oksidų arba hidroksidų tirpalų prask. azoto rūgštyje. Jų sudėtis išreiškiama tokiomis formulėmis:

$Sc(NO_3)_3 . 4H_2O$, $Y(NO_3)_3 . 6H_2O$ ir $La(NO_3)_3 . 6H_2O$.

Tai yra bespalvės, higroskopinės, alkoholyje tirpios medžiagos. Kaitinami nitratai iš pradžių atskelia vandenį, vėliau azoto oksidus ir virsta iš pradžių bazinėmis druskomis, o pagaliau — oksidais.

Sulfatai pasidaro tirpinant oksidus, hidroksidus arba karbonatus prask. H_2SO_4. Sulfatų tirpumas vandenyje mažėja nuo Sc iki La. Iš vandens kristalinasi $Sc_2(SO_4)_3 . 6H_2O$, $Y_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ ir $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ sudėties druskos.

Acetatai gaunami tirpinant hidroksidus arba karbonatus acto rūgštyje. Tai yra tirpios druskos. Amoniakas išskiria iš acetatų tirpalų bazinius acetatus, lengvai sudarančius zolius ir gelius. Jodas nudažo La bazinį acetatą mėlyna spalva (kaip krakmolo kleisterį).

Oksalatai pasidaro maišant atitinkamų metalų neutralius druskų tirpalus su oksalatų tirpalais. Tai yra į varškę panašios nuosėdos, iš lėto virstančios kristalais $Sc_2(C_2O_4)_3 . 5H_2O$, $Y_2(C_2O_4)_3 . 9H_2O$ ir $La_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$ sudėties. Oksalatų tirpumas mažėja nuo Sc į La. 100 g vandens (25° temp.) tirpsta 0,2 mg bevandenio lantano oksalato. Oksalatai tirpsta šarminių metalų ir amonio oksalato tirpaluose. Tirpumas mažėja nuo Sc į La. Iš tų tirpalų kristalinasi dvigubi Sc ir Y oksalatai $M_3^{I}Sc(C_2O_4)_3 . 5H_2O$ ir $M_3^{I}Y(C_2O_4)_3 . 9H_2O$ sudėties. La oksalatas neduoda dvigubų oksalatų.

Iš analizės. Sc, Y ir La išskiriami iš stipriai rūgščių tirpalų oksalo rūgštimi. Tuo jie yra panašūs į lantanidus ir Th ir skiriasi nuo Al ir žemės šarminių metalų.

Skandis atskiriamas nuo homologų ir nuo lantanidų netirpaus bazinio tiosulfato (hidrolizės produktas) arba tirpaus dvigubo fluorido pavidalu.

Itris atskiriamas nuo lantano remiantis nevienodu jų druskų tirpumu.

5. AKTINIS

Aktinis randamas urano mineraluose labai mažais kiekiais. Jis sudaro tik $^1/_{300}$ Ra kiekio. Apskaičiuotas Ac kiekis žemės plutoje yra 10^{-14}%. Aktinis yra radioaktingas elementas. Jo prototipas urano izotopas — aktinio uranas — radioaktingai skildamas duoda UY, protaktinį ir pagaliau aktinį, kuris skildamas duoda visą eilę kitų šeimos narių (žr. XII sk.). Aktinis rastas 1899 m.

Aktinio vieta periodinėje sistemoje seka iš jo valentingumo ir panašumo į La ir Ca. Jo valentingumas (+3) nustatytas iš jo ionų difuzijos greičio.

6. GALIS

Galio buvimą ir kai kurių jo junginių savumus nusakė Mendeliejevas 1871 m. pavadinęs jį e k a a l i u m i n i u. Po ketverių metų tasai elementas buvo surastas ir jo savumai atitiko Mendeliejevo spėtus ekaaliuminio savumus. Galis yra retas elementas. Apskaičiuotas jo kiekis žemės plutoje yra apie 10^{-5}%. Atskirų galio mineralų gamtoje nerandama. Nedideli galio kiekiai randami cinko, geležies ir aliuminio mineraluose. Palaidas metalas gaunamas redukuojant vandeniliu Ga_2O_3 arba elektrolizinant jo druskas. Patsai metalas yra melsvai baltas; lyd. temp. 30,1°, vir. temp. 2300°. Kambario temperatūroje galis nereaguoja su deguoniu. Aukštesnėje temperatūroje jis energingai reaguoja su deguoniu ir siera, o su chloru ir bromu reaguoja ir kambario temperatūroje. Grynas metalas neskaido vandens, bet jo lydinys su aliuminiu skaido vandenį net kambario temperatūroje. Su HNO_3 galis reaguoja iš lėto, su kitomis rūgštimis ir su šarmais reaguoja lengvai; tirpsta net amoniake. Galis esti paprastai trivalentis. Yra žinomi nepatvarūs dvi- ir vienvalenčio galio junginiai. Ga^{+++} yra bespalvis, jo junginiai yra panašūs į aliuminio junginius, tik jie esti stipriau hidrolizinti, negu Al junginiai. Plačiau galis nevartojamas; jisai vartojamas aukštų temperatūrų (iki 1500°) termometrams, elektrotechnikoje ir medicinoje.

Galio (I) junginiai. Redukuojant Ga_2O_3 metaliniu galiu, gaunamas rudas oksidas:

$$Ga_2O_3 + 4Ga = 3Ga_2O.$$

Tasai oksidas redukuoja H_2SO_4 iki H_2S. Ga_2S yra juodai ruda medžiaga, skylanti nuo vandens ir rūgščių.

Galio (II) junginiai. Redukuojant $GaCl_3$ metaliniu galiu, gaunamas bespalvis, kristalinis $GaCl_2$:

$$2GaCl_3 + Ga = 3GaCl_2.$$

Galio dichlorido lyd. temp. 164°, vir. temp. apie 535°. Jis energingai reaguoja su vandeniu atpalaiduodamas vandenilį. Galio

dibromidas panašus į dichloridą. Aplamai, galio (II) junginiai yra stiprūs reduktoriai.

Galio oksidas — Ga_2O_3 pasidaro tiesiai iš elementų (šildant):

$$4Ga + 3O_2 = 2Ga_2O_3 + 511 \text{ kkal.}$$

Jisai gaunamas kaitinant $Ga(OH)_3$ arba galio deguoninių rūgščių druskas. Tatai yra vandenyje netirpi, balta medžiaga. Kaitinant vandenilio srovėje iš pradžių redukuojasi iki GaO ir pagaliau iki metalo.

Galio hidroksidas — $Ga(OH)_3$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku galio druskų tirpalus. Tai yra amfoterinė medžiaga su stipriau išreikštais rūgštiniais savumais, tirpsta šarmuose ir rūgštyse:

$$Ga(OH)_3 + 3HCl = GaCl_3 + 3H_2O;$$
$$Ga(OH)_3 + NaOH = NaGaO_2 + 2H_2O.$$

Leidžiant CO_2 į šarminį galato tirpalą, vėl išsiskiria $Ga(OH)_3$. Hidroksidas, tirpdamas amoniake, duoda koloidinį tirpalą.

Galio chloridas — $GaCl_3$ pasidaro šildant galį chloro arba HCl srovėje. Tai yra į aliuminio chloridą panaši, higroskopinė, ore rūkstanti medžiaga, lyd. temp. 75,5°, vir. temp. 215°. Žemesnėse temperatūrose jo molekulės yra asocijuotos — $(GaCl_3)_2$. Virš 700° temp. jo sudėtis išreiškiama paprasta $GaCl_3$ formule.

Galio sulfatas — $Ga_2(SO_4)_3$ yra balta medžiaga, skylanti virš 520° temp.:

$$Ga_2(SO_4)_3 = Ga_2O_3 + 3SO_3.$$

Yra žinomas jo hidratas — $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Galio sulfatas su šarminių metalų, amonio ir Tl(I) sulfatais gamina alūnus, pvz. $KGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Galio sulfidas — Ga_2S_3 yra geltona, kristalinė medžiaga; vanduo ją iš lėto skaido.

Iš analizės. Analiziniu atžvilgiu galis panašus į aliuminį; skirtumas yra tas, kad virinami šarminių metalų galatai ($NaGaO_2$) hidrolizinasi ir išskiria $Ga(OH)_3$, be to, $Ga(OH)_3$ tirpsta amoniake. Iš rūgštaus tirpalo galima išskirti baltą $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ druską. Galis atskiriamas nuo geležies ir lantanidų ekstrahuojant eteriu chloridų tirpalus. Galis pasveriamas Ga_2O_3 pavidalu.

7. INDIS

Indis rastas 1863 m. cinko sulfido liekanose. Jis buvo pažintas iš būdingos mėlynos spektro linijos 4511 Å. Kadangi indis buvo rastas cinko mineraluose, tai jisai buvo palaikytas dvivalenčiu cinko homologu su atominiu svoriu 75,4. Kai Mendelijejevas paskelbė periodinę elementų sistemą, tai tokiam elementui nebuvo vietos antroje sistemos grupėje. Mendeliejevas, pasirėmęs indžio savumais, patalpino jį trečioje grupėje ir priskyrė jam atominį svorį 113,1.

Žemės plutoje skaičiuojama apie 10^{-5}% indžio. Jo mineralų nerasta. Jisai randamas cinko sulfide, pirituose, alavo ir volframo mineraluose, bet nedideliais kiekiais. Indis gaunamas iš kitų mineralų liekanų. Palaidas indis gaunamas redukuojant vandeniliu In_2O_3 arba elektrolizinant jo druskas. Indis yra kelis kartus brangesnis už auksą. Tatai yra sidabro spalvos metalas, minkštesnis už šviną; lyd. temp. 155°, vir. temp. 1450°, lyg. sv. 7,25, spec. šilima 0,056. Indžio arba jo druskų garai nudažo liepsną mėlynai violetine spalva. Ore indis nekinta. Šildomas reaguoja su halogenais ir siera. Oro įtakoje reaguoja su vandeniu; lengvai tirpsta prask. rūgštyse, bet netirpsta šarmuose. Būdingas indžio valentingumas yra 3, nors yra žinomi ir kai kurie vien- ir dvivalenčio indžio nepatvarūs junginiai. Indis dedamas į įvairius lydinius. Padengti indžiu metalai tampa labai atsparūs korozijai. Padengtas indžiu sidabro sluoksnis prožektorių veidrodžiuose — netamsėja.

Vien- ir dvivalenčio indžio junginiai yra stiprūs reduktoriai. $InCl_2$ gaunamas kaitinant indį HCl srovėje. Tatai yra bespalviai, skylantieji nuo vandens, kristalai. InCl gaunamas leidžiant $InCl_2$ garus į įkaitintą indį. Tatai yra geltona, nuo vandens skylanti medžiaga. In_2S gaunamas kaitinant In_2S_3 vandenilio srovėje. Tatai yra juodi milteliai.

Indžio oksidas — In_2O_3 gaunamas tiesiog iš elementų arba kaitinant hidroksidą ar karbonatą. Tai yra geltona medžiaga; aukštesnėje temp. ji tampa raudonai ruda; lyg. sv. 7,18. Netirpsta

vandenyje ir šarmuose, bet tirpsta rūgštyse, ypač nekaitinta. Vandenilis, anglis ir aliuminis aukštoje temperatūroje redukuoja oksidą iki metalo. Virš 850° temp. virsta In_3O_4:

$$3In_2O_3 = 2In_2O_4 + \frac{1}{2}O_2.$$

Indžio hidroksidas — $In(OH)_3$ išsiskiria baltų nuosėdų pavidalu, veikiant šarmais arba amoniaku indžio druskų tirpalus. Jis lengvai tirpsta rūgštyse, mažai tetirpsta šarmuose ir visai netirpsta amoniake.

Indžio chloridas — $InCl_3$ pasidaro kaitinant indį arba indžio oksido ir anglies mišinį chloro srovėje. Tai yra balti, tirpūs kristalai; lyg. sv. 3,46, lyd. temp. 586°. Su šarminių metalų chloridais jis duoda dvigubas druskas, pvz. $Na_3InCl_6 . 2H_2O$, $K_2InCl_5 . H_2O$.

Indžio bromidas ir jodidas yra panašūs į chloridą.

Indžio sulfatas — $In_2(SO_4)_3$. Iš koncentruotų tirpalų kristalinasi bevandenė druska, o iš prask. — $In_2(SO_4)_3 . 9H_2O$. Su šarminių metalų sulfatais duoda dvigubas druskas.

Indžio nitratas — $In(NO_3)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ yra panašus į sulfatą.

Indžio sulfidas — In_2S_3 išsiskiria iš neutralių ar acto rūgštimi parūgštintų indžio druskų tirpalų, veikiant H_2S. Tai yra geltonos nuosėdos. Tiesiog iš elementų gaunamas raudonas sulfidas. Jisai netirpsta vandenyje ir prask. rūgštyse, bet tirpsta sulfidų tirpaluose. Žinomos ir palaidos tiodruskės: baltas $NaInS_2 . H_2O$ ir raudonas $KInS_2$.

Iš analizės. Indis atskiriamas nuo Ti ir Zr nusodinant H_2S silpnai rūgščiuose tirpaluose (geltonas In_2S_3). Jo atskyrimas nuo Ga remiasi chlorido netirpumu eteryje. Kiekybiniai nustatant indį, jisai nusodinamas $In(OH)_3$ pavidalu ir pasveriamas kaip In_2O_3.

8. TALIS

Talis atrastas 1861 m. spektrinės analizės pagalba švininių kamerų dumble (H_2SO_4 gamyboje). Tatai yra retas elementas. Nedideliais kiekiais talis randamas cinko, švino, geležies, aliumi-

nio ir kituose mineraluose. Palaidas talis gaunamas redukuojant jo oksidus vandeniliu arba elektrolizinant jo sulfatą. Talis yra sidabro spalvos, minkštesnis už šviną metalas; lyd. temp. 303°, vir. temp. 1300°. Talio spektre yra būdinga žalia linija 5351 Å. Ore talis greitai apsitraukia Tl_2O ir Tl_2O_3 oksidais, o šildomas energingai reaguoja su deguonim, siera ir halogenais; vandenį skaido tik oro įtakoje; lengvai tirpsta azoto, bet sunkiai sieros ir druskos rūgštyse; šarmuose netirpsta; su alkoholiais duoda alkoholiatus:

$$2Tl + 2C_2H_5OH = 2Tl \cdot C_2H_5O + H_2.$$

Talio etilo alkoholiatas yra geltonas skystis, tirpus alkoholyje ir etere, lyd. temp. — 3°; vanduo jį hidrolizina:

$$Tl \cdot C_2H_5O + H_2O = C_2H_5OH + TlOH.$$

Talis vartojamas lydiniams gaminti. 10% Tl, 20% Sn ir 70% Pb lydinys yra atsparus rūgštims. Skysta amalgama su 8,5% Tl vartojama termometrams gaminti. Talio junginiai vartojami medicinoje kaip priemonė plaukams pašalinti, gydant kai kurias odos ligas.

Talio junginiai. Yra žinomi vien- ir trivalenčio talio junginiai. Visi talio junginiai yra nuodingi. Talio(I) junginiai vienais savo savumais yra panašūs į šarminių metalų, o kitais — į sidabro junginius. TlOH yra stiprus šarmas, Tl^+ gamina alūnus, Tl_2CO_3 tirpsta vandenyje; žinomi ir talio polisulfidai. Kitą vertus talio (I) halogenidai ir chromatas turi tokius pat savumus, kaip atitinkami sidabro junginiai. Stiprūs oksidintojai paverčia Tl^+ į Tl^{+++}.

Trivalenčio talio druskos lengvai hidrolizinasi išskirdamos rudas, bazines druskas arba ir $Tl(OH)_3$. Trivalentis talis sudaro kompleksinius junginius su vienvalenčiu taliu. Tl^{+++} yra oksidintojas, nes jis lengvai virsta Tl^+.

Talio oksidai. Tl_2O gaunamas kaitinant talį ore arba šildant iki 100° temp. TlOH:

$$2Tl + \frac{1}{2}O_2 = Tl_2O + 43 \text{ kkal.};$$

$$2TlOH = Tl_2O + H_2O.$$

Tai yra juodi, higroskopiniai milteliai, lyd. temp. 300°. Jis lengvai tirpsta rūgštyse, o su vandeniu gamina stiprius šarmus.

Tl_2O_3 pasidaro kaitinant $Tl(NO_3)_3$ arba veikiant H_2O_2 vienvalenčio talio druskas šarminiame tarpe:

$$2Tl(NO_3)_3 = Tl_2O_3 + 6NO_2 + 1\frac{1}{2}O_2;$$

$$Tl_2SO_4 + 2NaOH + H_2O_2 = Tl_2O_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Tai yra tamsiai ruda, nepatvari, netirpi vandenyje, bet tirpi rūgštyse medžiaga. Jis vartojamas stipriai šviesos spindulius laužiančiam stiklui gaminti.

Talio hidroksidai. TlOH pasidaro reaguojant Tl_2O su vandeniu. Tai yra geltoni, tirpūs kristalai. Vandeninis tirpalas yra stiprūs šarmai, sugeria CO_2, ardo stiklą ir t. t. Iš vandens kristalinasi $TlOH \cdot 2H_2O$ pavidalo.

$Tl(OH)_3$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku talio (III) junginius. Tai yra raudonai rudos, nepatvarios nuosėdos, kurios virinamos vandenyje, skyla į Tl_2O_3.

Talio halogenidai. TlF tirpsta vandenyje ir su HF duoda hidrodruską — $TlHF_2$. TlCl yra netirpi, į varškę panaši, nuo šviesos skylanti medžiaga, lyg. sv. 7,0, lyd. temp. 430°, vir. temp. 806°. Su sausu chloru jis duoda $TlCl \cdot TlCl_3$, o chloro vanduo paverčia jį į $TlCl_3$. Talio(I) bromidas ir jodidas yra taip pat netirpūs.

$TlCl_3$ pasidaro veikiant chloro vandeniu TlCl. Iš vandens kristalinasi $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ pavidalu. Bevandenis $TlCl_3$ lydosi 25° temp., prijungęs amoniaką virsta $TlCl_3 \cdot 3NH_3$, tirpsta alkoholyje ir etere. Su metalų chloridais ir su HCl jis duoda dvigubus junginius, pvz. $HTlCl_4 \cdot 3H_2O$, $M_3^ITlCl_6$, $M_2^ITlCl_5 \cdot H_2O$.

$TlBr_3$ ir TlI_3 yra mažiau patvarūs negu $TlCl_3$. Jie taip pat gamina dvigubus junginius.

Talio nitratai. $TlNO_3$ gaunamas garinant hidroksido ar karbonato tirpalą azoto rūgštyje. Jo lyd. temp. yra 206°, o 300° temperatūroje jisai skyla. Jo tirpumas vandenyje labai kinta su temperatūra — 0° temp. tirpsta 9,5 g, o 105° temp. — 594 g druskos 100 g vandens.

$Tl(NO_3)_3 . 3H_2O$ yra bespalviai, higroskopiniai kristalai. Su šarminių metalų nitratais jis duoda dvigubas $M_2^ITl(NO_3)_5$ tipo druskas.

Talio sulfatai. Tl_2SO_4 pasidaro tirpstant taliui prask. H_2SO_4. Jis yra izomorfinis su K, Rb ir Cs sulfatais, mažai tetirpsta vandenyje (5 : 100). Su kitų metalų sulfatais jis duoda dvigubas druskas, pvz. $Tl_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, $TlAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ ir t. t.

$Tl_2(SO_4)_3 . 7H_2O$ gamina bespalvius kristalus. Su sieros rūgštimi ir šarminių metalų sulfatais gamina dvigubus junginius, pvz. $TlH(SO_4)_2 . 4H_2O$, $M^ITl(SO_4)_2 . 4H_2O$.

Talio sulfidai. Tl_2S nusėda Tl(I) druskų tirpaluose, veikiant H_2S arba $(NH_4)_2S$, arba leidžiant H_2S į $TlCl_3$ tirpalą:

$$2TlCl_3 + 3H_2S = Tl_2S + 6HCl + 2S.$$

Jis yra juodas, lyd. temp. 443°. Yra žinomas ir juodas polisulfidas Tl_2S_5.

Tl_2S_3 galima gauti tik tiesiai iš elementų, nes H_2S redukuoja Tl^{+++} iki Tl^+. Tatai yra juoda, netirpi vandenyje ir prask. rūgštyse medžiaga, lyd. temp. 260°.

Iš analizės. Talis identifikuojamas ir kiekybiškai nustatomas netirpių TlJ, Tl_2PtCl_6 arba Tl_2CrO_4 junginių pavidalu.

9. LANTANIDAI

Lantanidai savo savumais yra tiek panašūs vieni į kitus, kad juos atskirti yra nepaprastai sunku. Lantanidų atskyrimas yra viena sunkiausių neorganinės chemijos problemų. Išskiriant cerį, kitų lantanidų savumai taip nuosekliai kinta su atominiu numeriu, kad jie primena organinės chemijos homologus. Lantanidų panašumą reikia aiškinti tuo, kad, didėjant atominiam numeriui ir tuo pačiu elektronų skaičiui, elektronai patenka ne į išlaukinį sluoksnį, bet į vieną iš vidujinių, o išlaukinio sluoksnio elektronų skaičius lieka nepakitęs. Kadangi lantanidų savumai yra panašūs į lantano savumus, tai jie visi talpinami periodinėje elementų sistemoje lantano užimamoje vietoje. Iš to yra atsiradęs ir jų

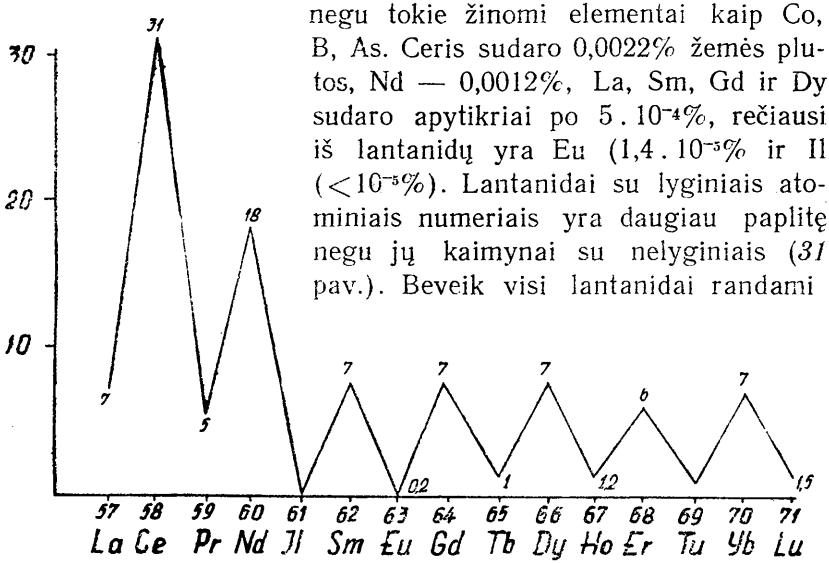
pavadinimas. Tuo būdu lantanas yra lyg ir pirmuoju lantanidų šeimos nariu. Nepaisant didelio lantanidų panašumo, vis tik jie skiriasi vienas nuo kito nevienodai stipria šarmine prigimtimi, hidroksidų tirpumu, dvigubų nitratų bei sulfatų patvarumu ir tirpumu. Tais nedideliais savumų skirtumais yra paremta lantanidų klasifikacija. Lantanidai klasifikuojami taip:

- Cerio grupė
  - 58 ceris
  - 59 prazeodimis
  - 60 neodimis
  - 61 ilinis
  - 62 samaris
- Itrio grupė
  - terbio pagrupė
    - 63 europis
    - 64 gadolinis
    - 65 terbis
  - erbio „
    - 66 disprozis
    - 67 holmis
    - 68 erbis
    - 69 tulis
  - iterbio „
    - 70 iterbis
    - 71 lutecis

Cerio grupės elementų dvigubi sulfatai — $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ netirpsta sočiuose Na_2SO_4 ir K_2SO_4 tirpaluose, o itrio grupės elementų dvigubi sulfatai tirpsta kalio ir natrio sulfatų tirpaluose. Hidroksidų $M(OH)_3$ tirpumas mažėja, o šarmingumas didėja nuo cerio iki lutecio.

Lantanidų atradimas. 1794 m. tiriant mineralą iterbitą buvo išskirtas nežinomas oksidas. Po 9-ių metų iš mineralo cerito buvo išskirtas toks pat oksidas. Vėliau buvo nustatyta, kad tasai tariamas oksidas yra kelių oksidų mišinys ir iš to mišinio buvo visų pirma išskirti La,Ce,Y,Tb,Er ir didimio oksidai. Tobulėjant atskyrimo metodams, buvo išskiriami ir gaunami kitų lantanidų oksidai. Lantanidams atskirti ir jų junginių grynumui nustatyti labai palengvino 1860 m. atrastoji spektrinė analizė ir didesnis lantanidų mineralų randamas kiekis. 1841 m. tariamai rastas didimis, buvo vėliau suskaidytas į neodimį ir prazeodimį. Visų vėliausiai buvo rastas, tiksliau sakant, konstatuotas rentgenografiškai, ilinis (1926 m).

Lantanidai gamtoje. Lantanidai nėra tokie reti, kokiais jie paprastai laikomi, nes kai kurie jų sudaro didesnę žemės plutos dalį negu tokie žinomi elementai kaip Co, B, As. Ceris sudaro 0,0022% žemės plutos, Nd — 0,0012%, La, Sm, Gd ir Dy sudaro apytikriai po $5 \cdot 10^{-4}$%, rečiausi iš lantanidų yra Eu ($1{,}4 \cdot 10^{-5}$% ir Il ($<10^{-5}$%). Lantanidai su lyginiais atominiais numeriais yra daugiau paplitę negu jų kaimynai su nelyginiais (*31* pav.). Beveik visi lantanidai randami



31 pav. Reliatyvus lantanidų paplitimas

tuose pačiuose mineraluose drauge su Sc, Th, Hf ir Zr silikatų, fosfatų ir niobatų pavidalu. Šie mineralai yra:

monacitas (fosfatas) — apie 60% cerio grupės, 3—4% itrio grupės ir iki 5% ThO_2;

ceritas — $H_3Ca(CeAl)_3Si_3O_{13}$, cerio vietoje esti ir kiti jo grupės lantanidai, o Ca vietoj — Fe(II),

ortitas — $HCa_2Cl_3Si_3O_{13}$ su 15—30% lantanidų;

gadolinitas — $2BeO \cdot FeO \cdot Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$;

euksenitas — titano niobatas su 20—30% itrio grupės lantanidų ir U, Zr, Th priemaišomis.

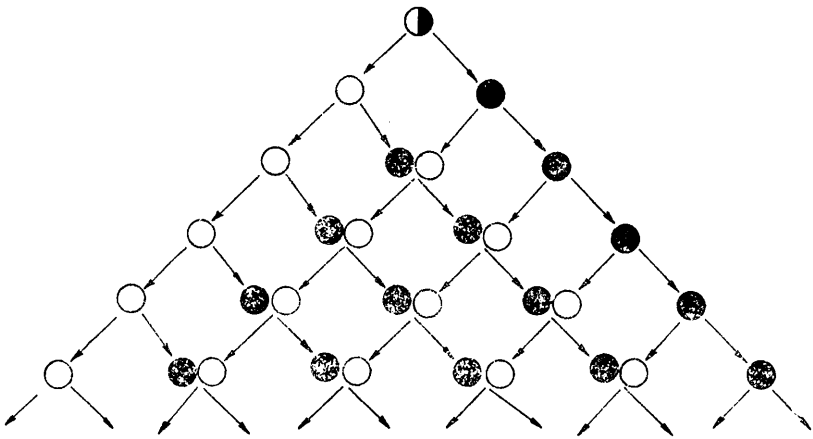
Svarbiausias lantanidų mineralas yra monacitas. Lantanidų mineralai randami Kolos pusiasalyje, Urale, Skandinavijoje ir kitur.

Lantanidų gavimas. Lantanidams ir jų junginiams gauti visų svarbiausioji žaliava yra mineralas monacitas. Monacitas naudojamas toriui gauti, o lantanidai lieka kaip pašalinis produktas.

Monacitas suardomas rūgštimis ir iš rūgštaus tirpalo nusodinami Th ir lantanidai oksalatų pavidalu. Torio oksalatas ištirpsta veikiant oksalatų nuosėdas šiltu amonio oksalato tirpalu, o lantanidų oksalatai lieka neištirpę. Kaitinant oksalatus gaunami oksidai, kurie ištirpinami mineralinėse rūgštyse. Iš gauto druskų mišinio lantanidai atskiriami įvairiais metodais. Nė vienas atskyrimo metodas nenuveda iki galutinio tikslo, t. y. neduoda atskirų, grynų lantanidų junginių; todėl įvairūs atskyrimo metodai kombinuojami. Atsargiai šarminant lantanidų druskų tirpalus jie išsiskiria hidroksidų pavidalu šia tvarka: (Sc^{+++}), Lu^{+++}, Yb^{+++}, Tu^{+++}, Er^{+++}, Ho^{+++}, Dy^{+++}, Tb^{+++}, Sm^{+++}, Gd^{+++}, Eu^{+++}, (Y^{+++}), Nd^{+++}, Pr^{+++}, Ce^{+++}, (La^{+++}). Veikiant šarmais visiškas lantanidų atskyrimas neįmanomas; tačiau pakartotinai nusodinant atskiras frakcijas jie iš dalies atskiriami vienas nuo kito. Panašus dalinis atskyrimas pasiekiamas, dedant lantanidų oksidų mišinį į jų druskų tirpalą, nes stipresni šarmai (Ce) išstumia iš tirpalo silpnesnius šarmus (Lu). Panaudojant patį skirtingo šarmingumo principą lantanidai atskyriami kaitinant jų nitratus. Nitratų atsparumas temperatūrai didėja nuo Lu iki Ce. Lantanidai galutinai atskiriami frakciniai kristalinant jų dvigubus sulfatus — $Me^{I}Me^{III}(SO_4)_2 . 4H_2O$ arba nitratus — $2M^{I}NO_3 . M^{III}(NO_3)_3 . 4H_2O$. Tatai yra ilga ir varginanti operacija, schemiškai pavaizduota *32* pav. Garinant dvigubų druskų tirpalą, išsiskiriantieji kristalai atskiriami į kelias frakcijas, kurias atskirai perkristalinant gaunama kristalų (juodi rutuliukai) ir tirpalų (apskritimai). Vienos frakcijos kristalai sujungiami su gretimos frakcijos tirpalu ir vėl kristalinama. Laikas nuo laiko tikrinamas atskirų frakcijų grynumas, nustatant druskos ekvivalentinį svorį arba tiriant spektroskopu.

Cerio atskyrimas yra lengvesnis, nes jisai duoda ir 4-valentį joną. Cerio (IV) junginiai lengviau hidrolizinasi negu 3-valenčių lantanidų atitinkamos druskos. Tuo būdu, veikiant $KMnO_4$, cerio ir lantanidų druskų tirpalą silpnai šarminiam tarpe išsiskiria $Ce(OH)_4$ drauge su pasidariusiu MnO_2. Leidžiant chlorą į lantanidų hidroksidų suspensiją, iškrinta $Ce(OH)_4$, o kiti lantanidai lieka tirpale chloridų ir hipochloritų pavidalu.

Palaidi lantanidai gaunami redukuojant jų halogenidus natriu, aliuminiu arba elektrolize. Magnis bei silicis redukuoja lantanidų oksidus taip pat iki palaidų metalų.



32 pav. Frakcinis kristalinimas

Lantanidų savumai. Dar ne visi lantanidai yra gauti palaidi. Ceris yra minkštas, net peiliu piaunamas metalas. Kai kurie cerio lydiniai yra labai trapūs. Prazeodimis ir neodimis yra gelsvi, o samaris ir ceris — pilki. Aplamai, lantanidų lydymosi temperatūros kyla su atominiu numeriu: Ce lyd. temp. yra 640°, Pr — 940°, Nd — 840°, Sm — 1327°. Europis ir jo junginiai nudažo liepsną raudonai. Cerio grupės elementai deguonies atmosferoje užsidega 250° temperatūroje, jungiasi su halogenais, siera ir gamina hidridus MH_3. Su azotu duoda MN sudėties nitridus, o kaitinami su anglimi duoda MC_2 sudėties karbidus. Jie lydosi su daugeliu metalų. Su kai kuriais metalais gamina junginius, pvz. $CeAl_4$, CeMg ir pan. 100° temperatūroje reaguoja su vandeniu. Reikia pastebėti, kad samaris yra radioaktingas.

Lantanidų vartojimas. Kadangi sunku atskirti lantanidus vieną nuo kito, tai visų dažniausiai vartojami jų mišiniai. Plačiausiai vartojamas palaidas ceris, tiksliau sakant, jo lydinys su geležimi. Jisai vartojamas metalurgijoje pašalinti iš lydinių deguonį ir

azotą. Torio gamyboje gaunamas lantanidų mišinys (50% Ce, 40% La, 3% kitų lantanidų ir 7% Fe) yra piroforinis (nuo trinties atskilusios dalelės užsidega) ir vartojamas žiebtuvėlių akmenukams gaminti. Kadangi patsai lydinys yra minkštas, tai įlydoma dar iki 30% Fe.

Cerio junginiai yra svarbūs apšvietimo technikoje. Voltos lanko anglis su Ce ir kitų lantanidų fluoridų priemaišomis duoda ryškiai baltą šviesą. Cerio ir torio nitratų mišinys vartojamas žibalinių lempų kaitinimo tinkleliams gaminti. Cerio nitratas su Mg milteliais dega labai šviesia, balta liepsna. Cerio nitratas vartojamas kandiku dažymo pramonėje, ypač alizarino dažams. Lantanidų junginiai vartojami stiklui, porcelianui ir emalėms dažyti, pvz. Nd nudažo porcelianą raudonai, Pr — žaliai. Medicinoje vartojami lantanidų junginiai kai kurioms odos ligoms gydyti.

Lantanidų junginiai. Lantanidams būdingas valentingumas yra plius 3. Samaris, europis ir iterbis duoda ir dvivalenčių metalų nepatvarių junginių, o ceris, prazeodimis ir terbis gamina 4-valenčių metalų junginių. 4-valentis ceris yra, palyginti, patvarus. Dalis lantanidų ionų yra bespalviai. Iš spalvotų ionų pažymėtini šie:

Ce^{+++} oranžinis,	Pr^{+++} žalias,	Nd^{+++} rausvas,	Sm^{+++} raudonai-geltonas,	Eu^{+++} rausvas,	Dy^{+++} žalias
		Ho^{+++} ir Er^{+++} rausvi,	Tu^{+++} žalias.		

Rūgščiame tarpe Ce^{++++} yra oksidintojas, o šarminiame — reduktorius. Ce^{++++} junginiai yra panašūs į torio junginius. Lantanidų sulfatai, chloridai ir nitratai yra higroskopinės, tirpios medžiagos, o fluoridai, karbonatai, oksalatai ir fosfatai yra netirpūs. Disprozio, gadolinio ir terbio junginiai yra magnetingi. Dauguma lantanidų druskų duoda dvigubas druskas su atitinkamomis šarminių metalų druskomis.

Lantanidų oksidų sudėtis išreiškiama bendra M_2O_3 formule. Ce, Pr ir Tb duoda ir aukštesnių oksidų. Oksidai gaunami kaiti-

nant hidroksidus, nitratus, oksalatus ir net sulfatus. Oksidai pasižymi didelėmis pasidarymo šilimomis, pvz. Pr_2O_3 — 412,4 kkal, Nd_2O_3 — 435,0 kkal ir pan. Tatai nulemia jų didelį patvarumą. Pr_2O_3 ir Tu_2O_3 yra žali, N_2O_3 — mėlynas, Sm_2O_3 ir Ho_2O_3 — geltoni, Eu_2O_3 ir Er_2O_3 — rausvi, o kiti lantanidų oksidai yra balti. Visi tie oksidai yra šarminės prigimties medžiagos, netirpsta vandenyje, bet prijungia vandenį ir virsta hidroksidais. Rūgštyse tirpsta juo lengviau, juo žemesnėje temperatūroje kaitinti. Ce_2O_3 lengvai oksidinasi iki gelsvo CeO_2. Cerio (III) oksidas gaunamas kaitinant inertinėse dujose $Ce(OH)_3$ arba redukuojant kalciu CeO_2, kuris gaunamas kaitinant cerį arba jo junginius atvirame ore. Kaitintas CeO_2 tirpsta tik konc. H_2SO_4 ir virsta $Ce(SO_4)_2$. Kaitinant CeO_2 neaukštoje temperatūroje vandenilio atmosferoje, pasidaro tarpinis Ce_4O_7 oksidas; kaitinant jį ore, vėl gaunamas CeO_2.

Kaitinant ore prazeodimio druskas, pasidaro rudas oksidas Pr_6O_{11} arba $Pr_2O_3 . 4PrO_2$; jį lydant su chloratais gaunamas juodas PrO_2, o vandenilio srovėj — geltonas Pr_2O_3. Tirpinant rūgštyse Pr_6O_{11} arba PrO_2, gaunamos prazeodimio (III) druskos.

Kaitinant ore terbio druskas, pasidaro tamsiai rudas Tb_4O_7 arba $Tb_2O_3 . 2TbO_2$.

Kaitinant ore lantanidų oksalatų mišinį, pasidaro rudai raudonas oksidų mišinys, kuriame kationais esti, tur būt, trivalenčiai lantanidai, o anioną sudaro 4-valentis ceris (ceratas).

Lantanidų hidroksidai — $M(OH)_3$ pasidaro veikiant amoniaku arba šarmais lantanidų druskų tirpalus. Tai yra į gleives panašios, šarminės prigimties medžiagos, tirpios rūgštyse, bet netirpios šarmuose ir sugeriančios oro CO_2. Savo šarminiais savumais jie yra panašūs į žemės šarminių metalų hidroksidus, tik mažiau tetirpsta vandenyje. Jų tirpumas didėja nuo Lu į Ce (su atominiu tūriu). $Ce(OH)_3$ atvirame ore oksidinasi iki $Ce(OH)_4$. Tai yra geltonos spalvos amfoterinė medžiaga, su silpniau išreikštais rūgštiniais ir stipriau — šarminiais savumais, lengvai sudaranti koloidinius tirpalus.

Lantanidų fluoridai pasidaro veikiant HF lantanidų druskų tirpalus. $M^{III}F_3 . nH_2O$ netirpsta vandenyje ir prask. rūgštyse, todėl fluoridų pasidarymas naudojamas atskiriant lantanidus nuo kitų metalų.

Lantanidų chloridai — MCl_3 pasidaro kaitinant oksidus chloro arba HCl srovėje. Beveik visi lantanidų chloridai kristalinasi su $6H_2O$, tik Pr ir Tu duoda kristalohidratus su $7H_2O$. Visi chloridai yra tirpūs. Cerio (IV) chloridas žinomas tik kompleksinių junginių pavidalu; $SmCl_3$, $EuCl_3$ ir $YbCl_3$ kaitinami H_2 srovėje (500—800° temp.) redukuojasi iki 2-valenčių metalų nepatvarių chloridų.

Lantanidų nitratai — $M(NO_3)_3$ kristalinasi su 4,5 ir $6H_2O$. Kaitinami kristalohidratai virsta iš pradžių bazinėmis druskomis ir pagaliau oksidais. Nitratų patvarumas mažėja nuo Ce iki Lu. Su šarminiais ir dvivalenčiais metalais duoda dvigubas $M_2^{I}M^{III}(NO_3)_5 . 4H_2O$ ir $M^{II}M^{III}(NO_3)_5 . 4H_2O$ druskas. Dvigubos druskos yra svarbios atskiriant lantanidus frakciniu kristalinimu. Ceris gamina bazinę $Ce . OH . (NO_3)_3$ ir dvigubas $M_2^{I}Ce^{IV}(NO_3)_6$, $M^{II}Ce(NO_3)_6 . 8H_2O$ druskas.

Lantanidų sulfatai — $M_2(SO_4)_3$ pasidaro šildant oksidus H_2SO_4 pertekliuje. Tai yra higroskopiniai kristalai. Iš vandens kristalinasi dažniausiai su $8H_2O$. Cerio sulfatas yra žinomas su 4, 5, 9 ir $12H_2O$. Kaitinant kristalohidratus iš pradžių atskyla vanduo, po to dalis SO_3 ir pasidaro bazinės druskos, o arti 1000° temp. lieka tik oksidai. Su šarminių metalų sulfatais duoda alūnus bendros $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 . 4H_2O$ sudėties. Alūnų tirpumas šarminių metalų sulfatų tirpaluose yra nevienodas ir tuo naudojamasi atskiriant lantanidus vienus nuo kitų.

Šildant CeO_2 konc. sieros rūgštyje, pasidaro geltonas $Ce(SO_4)_2$, kuris kristalinasi su $4H_2O$ ir gamina dvigubas druskas.

Lantanidų oksalatai — $M_2(C_2O_4)_3$ nusėda iš stipriai rūgščių tirpalų. Jie netirpsta vandenyje, prask. rūgštyse, mažai tetirpsta amonio oksalato pertekliuje, bet lengvai ištirpsta konc. karštose HCl arba HNO_3. Tirpumas rūgštyse mažėja, o vandenyje didėja

nuo Ce iki Lu. Ce(IV) oksalatas nežinomas, nes $C_2O_4^{--}$ jį redukuoja. Lantanidų oksalatai naudojami atskiriant juos nuo Th ir vieną nuo kito.

Iš analizės. Lantanidų atskyrimas yra nepaprastai sunkus; vienu kuriuo nors metodu pilnai juos atskirti nepavyksta, todėl kombinuojami įvairūs atskyrimo metodai. Paprastai lantanidai atskiriami nuo kitų metalų oksalatų pavidalu, o vienas nuo kito jie atskiriami frakciniai kristalinant dvigubus nitratus bei sulfatus, frakciniai nusodinant šarmais arba skaidant nitratus iki oksidų.

VII. KETVIRTOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Ketvirtąją grupę sudaro 9 elementai, skiriami į pagrindinę ir šalutinę pagrupes. Pagrindinę pagrupę sudaro anglis, silicis, germanis, alavas ir švinas, o šalutinę — titanas, cirkonis, hafnis ir toris. Anglis ir silicis išsiskira savo savumais iš pagrindinės pagrupės elementų. Todėl visus ketvirtosios grupės elementus galima schemiškai suskirstyti taip:

	6. C (12,00) anglis
	14. Si (28,3) silicis
32. Ge (77,5) germanis	22. Ti (48,1) titanas
50. Sn (119,0) alavas	40. Zr (90,6) cirkonis
82. Pb (207,2) švinas	72. Hf (178,6) hafnis
	90. Th (232,4) toris

Anglis ir silicis yra metaloidai, o kiti tos grupės elementai yra metalai. IV grupės abiejų pagrupių elementų savumai yra gana panašūs ir jie nesudaro tokių skirtumų kaip kraštinėse sistemos grupėse, pvz. VII ir I. Tuo būdu IV-ji grupė yra tarpinė tarp daugiau metališkų I, II ir III grupių ir daugiau metaloidiškų V, VI ir VII. Metališki ir metaloidiški savumai IV-je grupėje lyg ir susilygina, t. y. vieni kitus atsveria. Tai grupei būdingas valentingumas yra plius 4. Tai taisyklei išimtį sudaro švinas ir iš dalies alavas. Švinui būdingas valentingumas yra 2, bet ne 4, o dvivalenčio alavo junginiai yra mažiau patvarūs negu 4-valenčio.

Pagrindinė pagrupė. Tos pagrupės pirmieji du elementai C ir Si yra tipingi metaloidai, kuriuos jungia germanis su metališkais Sn ir Pb elementais. Anglies gavimas yra ypatingas, silicio

gavimas primena metaloidų gavimo būdus, o Sn ir Pb gaunami bendrais metalams gauti būdais. C ir Si pasižymi mažais atominiais tūriais ir aukštomis lyd. temperatūromis. Tos pagrupės elementai turi daug alotropinių modifikacijų. Jų metališkumas didėja, o lyd. temperatūra puola didėjant atominiam numeriui. Svarbesni jų savumų rodikliai patiekti 27 lent.

27 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	MO_2 pasidarymo šilima	MCl_4 pasidarymo šilima	Valent.
C	3,51	apie 3500°		94,60 kkal	26,0 kkal	IV, II
Si	2,33	1413°		208,4 „	152,0 „	IV, II
Ge	5,35	958,5°		128,0 „	126,4 „	IV, II
Sn	7,28	231,8°	2362°	136,0 „	128,0 „	IV, II
Pb	11,34	327,4°	1750°	64,4 „	—	IV, II

Tos pagrupės elementai metaloidų atžvilgiu esti maksimum 4-valenčiai, tačiau gali būti ir dvivalenčiai. Dvivalenčių elementų junginių patvarumas didėja su atominiu numeriu (išskiriant CO). Visi tie elementai vandenilio atžvilgiu yra 4-valenčiai. Jų hidridai yra lakūs, hidridų patvarumas mažėja didėjant atominiam numeriui.

Šalutinė pagrupė. Tos pagrupės elementų savumai yra panašūs į pagrindinės pagrupės ir į III-os šalutinės pagrupės elementų savumus. Svarbiausieji jų savumų rodikliai duoti 28 lent.

28 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	MO_2 pasidarymo šilima	Valent.
Ti	4,5	1800°	labai aukšta	218,4 kkal	II, III, IV
Zr	6,5	1930°	„ „	177,4 „	II, III, IV
Hf	12,1		„ „		IV
Th	11,0	1700°	„ „	328 „	IV

Išskiriant titaną, duodantį ir žemesnio valentingumo junginių, visi kiti tos pagrupės elementai yra beveik tiktai 4-valenčiai. Tos pagrupės elementų oksidai yra kietos, netirpios ir nelakios me-

džiagos. Tie elementai absorbuoja vandenilį, tačiau pasidarančių hidridų (tariamų) sudėtis priklauso nuo temperatūros ir spaudimo. Šarminė elementų prigimtis stiprėja didėjant atominiam svoriui.

2. ANGLIS

Anglis sudaro žymią žemės plutos dalį (apie 0,2%). Ji randama gamtoje karbonatų, grafito, deimanto, akmens anglies, naftos, anglies dioksido (atmosferoje) bei įvairių anglies junginių pavidalu augmenijoj ir gyvūnijoj. Paplitę yra žemės šarminių metalų, ypač kalcio ir magnio, karbonatai — kreida, kalkakmenis, marmuras, magnezitas ir dolomitai. Iš sunkiųjų metalų karbonatų nemažais kiekiais randami geležies, mangano, cinko ir kitokie karbonatai, vadinami š p a t a i s.

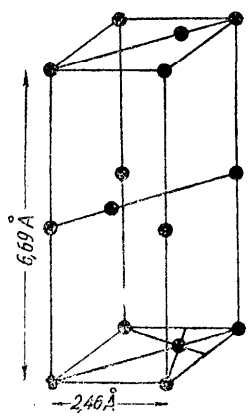
Anglis vaidina ypatingą vaidmenį gyvūnijoj ir augmenijoj, nes visų gyvų organizmų sudėtyje yra anglies junginių, pvz., celiuliozė, ligninas, krakmolas, riebalai, baltymai ir pan. Dėl tos priežasties sudėtingesni anglies junginiai, esantieji gyvojoje gamtoje, buvo seniau išskiriami iš kitų elementų junginių tarpo, manant, kad jie gali pasidaryti tik kokiai tai ypatingai „gyvybės jėgai" veikiant. Ši pažiūra buvo įsigalėjusi todėl, kad seniau tų junginių nemokėta pagaminti laboratorijoje. Iš seno tokie junginiai vadinami organiniais junginiais (pasigamina organuose) ir juos nagrinėja organinė chemija. Dabartiniu metu tarp organinių ir neorganinių junginių principinio skirtumo nebėra, nes ir organinius junginius dabar mokama pasigaminti laboratorijoje. Organinė chemija skiriama nuo neorganinės chemijos tik praktiniais sumetimais dėl anglies junginių gausumo.

Anglis atmosferoje randama dioksido — CO_2 pavidalu. Vidutiniškai anglies dioksidas sudaro apie 0,03% atmosferos tūrio. Augalų lapuose ir stiebuose esantis žalias chlorofilas ima atmosferos anglies dioksidą, jungia su vandeniu atskylant deguoniui, ir gamina a n g l i a v a n d e n i u s — $(C_6H_{10}O_5)_x$, pvz. celiuliozę, krakmolą, cukrų ir t. t. Reikalingą tai reakcijai energiją augalai gauna iš saulės. Augalų angliavandeniai tenka gyvuliams, kurie kvėpuodami ima oro deguonį, sujungia jį su angliavandeniais, atpalaiduoja anglies dioksidą ir vandenį, ir sunaudoja toje reakcijoje gaunamą energiją. Tuo būdu anglies dioksidas dalyvauja cikle: atmosfera — augmenija — gyvūnija.

Randamos gamtoje įvairios akmeninių anglių rūšys yra priešistorinių augalų skilimo likučiai. Didžiausią akmeninių anglių sudedamąją dalį sudaro anglis. Gamtoje randama nafta, ozokeritas ir asfaltas yra taip pat anglies junginiai. Kai kur randamas gintaras ir kitokios dervos yra anglies junginiai pasidarę iš medžių sakų.

Gamtoje randama gryna anglis žinoma dviejose modifikacijose — deimanto ir grafito. Deimantas kristalinasi kubinėn, o grafitas — heksagonalinėn sistemon. Deimantas yra bespalvis, o grafitas pilkas. Skaidant organinius junginius gaunama juoda anglis (suodžiai) buvo laikoma amorfine anglimi, bet dabartiniu metu yra nustatyta, kad tai yra smulkus grafitas.

Grafitas randamas Sibire, Madagaskare, Kalfornijoje, Ceilone, Korėjoj ir daug kur kitur. Tai yra pilkos spalvos masė, lyg. sv. 2,5. Jo kristalai yra heksagonalinės sistemos. Grafito elementarinė gardelė pavaizduota *33* pav. Didesni kristalai retai tepasitaiko. Liečiant grafitą jisai atrodo minkštas ir riebus. Jo kietumas Moso skalėje lygus vienam. Popieriuje grafitas palieka bruožą, todėl ir vartojamas pieštukams gaminti. 50 atmosferų spaudime grafitas elgiasi kaip skystis. Labai dažnai grafite esti nemaža mineralinių priemaišų (net iki 20%). Grafitas yra, palyginti, neblogas elektros ir šilimos laidininkas, todėl ir vartojamas elektrodams gaminti. Aplamai, grafitas yra sunku uždegti. Gryname deguonyje grafitas užsidega 700° temp. Grafitas yra patvaresnė anglies modifikacija negu deimantas, todėl iš tirpalų anglis išskiriama grafito, bet ne deimanto pavidalu. Tatai paaiškina faktą, kad grafito degimo šilima yra mažesnė negu deimanto (apie 0,2 kkal g-atomui).



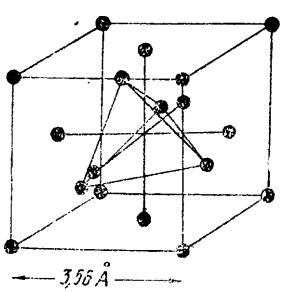
33 pav. Grafito gardelė

Pramonėje gaminama daug dirbtinio grafito. Tuo tikslu anglis su trupučiu kvarco kaitinama elektros krosnyse 12—24 val.

Aukštoje temperatūroje anglies virtimas grafitu vyksta, tur būt, dėl kristalų formos pasikeitimo (rekristalizacija). Paprastoje anglyje, reikia manyti, jau yra grafito kristalų užuomazgų, aplink kurias aukštoje temperatūroje ir visa anglis išsikristalina grafito pavidalu.

Grafitas vartojamas juodiems pieštukams gaminti. Pieštukų kietumas keičiamas įmaišant molio. Iš grafito daromi ugniai atsparūs, šilimai laidūs tigliai. Smulkus grafitas vartojamas kaip aliejinis dažas ir kaip priemaiša cilindriniams tepalams. Galvanoplastikoje vartoja grafito miltelius, norint metalu padengiamą nemetalinį daiktą padaryti laidininku. Iš grafito daromi elektrodai ir t. t.

Rentgenografiškai nustatyta grafito struktūra rodo, kad grafitas turi elementarinę sluoksnių gardelę. Apie kiekvieną anglies atomą vienoje plokštumoje stovi trys kiti C atomai 1,45 Å atstume vienas nuo kito. Kiek toliau nuo to paties anglies atomo stovi dar šeši C atomai 2,46 Å atstume. Atskiros C atomais nusagstytos plokštumos stovi 3,345 Å atstume (*33* pav.).



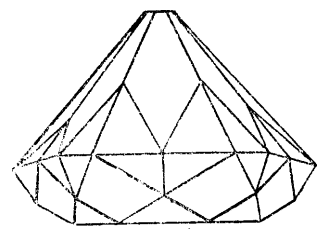
34 pav. Deimanto gardelė

Deimantas. Grynas deimantas yra nepaprastai kieti, bespalviai, permatomi, stipriai šviesos spindulius laužiantieji, kubinės sistemos kristalai, lyg. sv. 3,51. Dažniausiai sutinkama kristalų forma yra oktaedrai, bet pasitaiko ir tetraedrų. Deimanto elementarinę gardelę vaizduoja *34* pav. Deimantai randami gamtoje vandens suneštose įvairių akmenų atlaužose drauge su kitais brangakmeniais ir tauriaisiais metalais.

Iš senovės deimantais garsūs yra šie kraštai: Rytinė Indija, Brazilija, Borneo, Kalifornija ir Meksika. Naujaisiais laikais didžiausi deimanto kiekiai randami Pietų Afrikoje. Deimanto svoris reiškiamas karatais, tai yra 0,205 g, nors kai kuriose šalyse karato svoris laikomas kiek kitoks. 1935 m. pasaulinė deimantų gamyba siekė 6 000 000 karatų. Pusė to kiekio teko Belgų Kongo. Stambesnieji deimantai yra vadinami atskirais vardais. Didžiausias

deimantas (Kulinanas) svėrė 3024 karatus; jisai rastas Pietinėje Afrikoje. Iš didesnių deimantų paminėtini šie: Regentas — 193, Orlovas — 193 ir Didysis Mogulas — 186 karatų.

Papuošalams vartojami deimantai šlifuojami taip, kad galimai didesnis į jį patenkančių šviesos spindulių kiekis būtų reflektuotas (dėl pilno vidaus atspindžio). Reflektuota šviesa, dėl didelio spindulių išsklaidymo, esti įvairių spalvų ir šlifuotas deimantas „žiba" įvairiomis spalvomis. Šlifuoti, papuošalams vartojami deimantai, vadinami brilijantais. Gražių, tinkamų papuošalams gaminti deimantų randama tik apie 5%, visi kiti randami deimantai suvartojami techniniams reikalams, pvz. stiklui rėžti, geologiniams grąžtams, precizinių aparatų ašių guoliams. Papuošalams vartojamų brilijantų šlifą rodo *35* pav.



35 pav. Brilijantų šlifas

Deimantas yra trapus, plieniniame grūstuve galima jį sutrinti į smulkius miltelius. Dėl deimanto kietumo (Moso skalėje 10) jisai šlifuojamas tik jo paties milteliais. Deimantas yra labai atsparus chemiškiems reagentams. Jį veikia tik tokios medžiagos, kurios aukštoje temperatūroje atskelia deguonį. Deguonies atmosferoje jisai sudega 800° temperatūroje virsdamas CO_2. Kaitinamas be oro deimantas virsta grafitu. Deimantų ir ypač brilijantų nepaprastas brangumas visais laikais skatino juos gaminti dirbtinai. Iki šių laikų dirbtinių deimantų gaminimo klausimas nėra išspręstas, nes nežinomos sąlygos, kuriose anglis virsta deimantu. Muasanas 1897 m. pirmasis mėgino pagaminti dirbtinių deimantų. Jisai tirpino anglį skystoje geležyje, kurią po to staiga ataušindavo. Geležies lašams stingstant ir traukiantis, lašo viduje ištirpusi anglis kristalindavosi dideliame spaudime labai mažų deimantų pavidalu. Vėliau bandymuose vietoj geležies buvo imama magnio silikatas, bet ir iš magnio silikato pavykdavo iškristalinti tik labai mažyčius deimanto kristalėlius. Dirbtinių deimantų gaminimo klausimas nuo Muasano laikų nedaug tepažengė pirmyn.

Akmeninės anglys. Gamtoje yra randami juodos arba rusvos spalvos anglies turintieji organinių medžiagų skilimo produktai, turintieji daug anglies. Gamtoje randamos akmeninės anglys skiriamos į tris rūšis — antracitą, juodąsias ir rusvąsias anglis. Rusvosios anglys yra jauniausios, jų organinės medžiagos yra mažiausiai suskilusios. Antracitas yra seniausias; jame labai maža tėra nesuskilusių organinių medžiagų. Juodosios anglys užima tarpinę padėtį tarp rusvųjų anglių ir antracito.

Prie rusvųjų anglių šliejasi durpės ir prie pastarųjų — medis. Durpėse ir ypač medyje anglies yra dar mažiau negu akmeninėse anglyse.

Akmeninėse anglyse be pačios anglies yra visada vandenilio, deguonies, sieros ir azoto. Daugelis organinių medžiagų laikui bėgant anglėja, atskeldamos azoto, deguonies ir vandenilio junginius. Šiems junginiams atsipalaiduojant, anglies procentinis kiekis didėja. Todėl senesnės akmeninės anglys visada turi daugiau anglies ir mažiau azoto, vandenilio ir deguonies junginių. Antracite esti apie 90% anglies, keli procentai vandenilio ir deguonies ir tik pėdsakai azoto. Antracitas yra juodas ir blizga kaip metalas. Jisai dega tik geroje traukoje, duodamas trumpą liepsną, nes iš jo tegali atsipalaiduoti mažai dujų. Juodosios anglys metališkai neblizga, ir dažnai atrodo lyg derva. Joje esti 75—90% anglies, 5—18% deguonies, 4—6% vandenilio ir 0,5—1,5% azoto. Pagal duodamą liepsną ir pelenų savumus akmeninės anglys skirstomos į daugelį rūšių. Rusvose anglyse organinių medžiagų skaidymosi procesas tiek netoli tenuėjęs, kad aiškiai matoma jų augalinė struktūra. Joje esti 65—75% anglies, 20—30% deguonies, 5—6% vandenilio ir 1,1—1,4% azoto. Jauniausias tos šeimos narys yra durpės, kurių sluoksnių susidarymas dar ir dabar tebevyksta. Durpės taip pat esti nevienodos, jos skirstomos į kelias rūšis. Durpėse yra 55—65% anglies, 30—40% deguonies, 5—7% vandenilio ir 1—2% azoto. Durpėms artimą sudėtį turi medis. Medyje anglies esti apie 50%, deguonies apie 44%, vandenilio apie 6% ir azoto 0,1—0,5%.

Visi tos šeimos nariai vartojami kaip kietas kuras, kurio vertė pirmiausiai priklauso nuo jų kaloringumo. Iš vieno g medžiagos gaunama kalorijų:

antracitas	juodosios anglys	rusvosios anglys	durpės	medis
8000—9000	7000—8000	6000—7000	5000—6000	4000 kal.

Toks šiluminis efektas gaunamas, jei degimo metu pasidaręs vanduo susikondensuoja. Kadangi krosnyje vanduo nesikondensuoja, bet išlekia garų pavidalu, tai naudingas šiliminis efektas gaunamas atėmus iš duotų šilimos verčių pasidarančio vandens garavimo šilimą.

Durpės turi nepaprastai didelės reikšmės Tarybų Lietuvos liaudies ūkiui, nes šiuo metu jos sudaro respublikai vienintelę kuro bazę. Vykdant stalininių penkmečių planus Lietuvos TSR pramonėje ir namų buityje labai svarbi vietinio kuro problema išsprendžiama tik naudojant durpes. Durpių vertė ir panaudojimo galimumai priklauso nuo jų kilmės (augalų rūšies), sudurpėjimo laipsnio ir mineralinių priemaišų rūšies ir kiekio. Todėl kyla vietinių durpių tyrimo reikalas. Durpės yra nekoncentruotas kuras, nes žalios durpės turi apie 90% vandens, o paprastu būdu pagamintos vadinamos o r a s a u s ė s durpės turi apie 33% vandens. Durpinį kurą reikia gaminti jį briketuojant arba koksuojant. Durpių briketai turi mažiau drėgmės (apie 15%) ir yra jau koncentruotas kuras. Koksuojant durpes gaunamas durpių koksas (anglys), be to, pasidaro degių dujų ir deguto, tinkamo chemiškai perdirbti. Durpių deguto chemiško perdirbimo produktų tarpe yra tokių svarbių medžiagų kaip benzinas, tepalai, pekas, fenolai ir kitos. Tuo būdu durpių koksavimas gali duoti ne tik koncentruoto kuro — kokso, bet taip pat gali sudaryti vietinės cheminės pramonės bazę.

Nafta randama gamtoje tamsaus skysčio pavidalu. Manoma, kad nafta yra organinės kilmės, nors kai kas jai priskiria mineralinę kilmę. Tai yra įvairių angliavandenilių mišinys. Naftos sudėtis yra labai nevienoda, pvz. JAV naftoje yra daugiausia sočiųjų angliavandenilių, o Kaukazo naftoje vyrauja cikliniai jun-

giniai, vadinamieji naftenai. Be Kaukazo ir kitų Tarybų Sąjungos vietovių naftos randama JAV, Pietų Amerikoje, Meksikoje, Rumunijoje, Irane, Irake ir kitur. Nafta randama žemės plutos plyšiuose ir tuštumose, kurios esti pragręžiamos. Neretai kartu su nafta esti daug dujų, kurios didele jėga išstumia naftą žemės paviršiun. Dažniausiai betgi tenka naftą siurbliais išsiurbti. Naftos kiekio požiūriu TSRS užima pirmą vietą.

Gaunama iš žemės nafta tinka vartoti ir kartais vartojama kaip skystas kuras, bet paprastai ji esti valoma ir destiliuojama. Destiliuojant naftą, išskiriamos jos įvairios frakcijos pagal skirtingas virimo temperatūras. Destiliuojant gaunamos įvairios naftos frakcijos turi skirtingus lyg. svorius ir paskirus pavadinimus. Tatai nėra atskiri chemiški individai, bet tik mažesnio ar didesnio molekulinio svorio angliavandenilių mišiniai. Iki 150° temp. nudestiliuotoji naftos frakcija vadinama b e n z i n u, benzino lyg. svoris yra apie 0,7. 150—300° temperatūrų tarpe gaunamoji frakcija vadinama ž i b a l u (lyg. sv. 0,75—0,87). 300—350° temp. tarpe gaunamas g a z o l i s. Virš 300° temp. sumažintame spaudime nudestiliuojami įvairūs m i n e r a l i n i a i t e p a l a i, pvz. mašininis, cilindrinis, motorinis ir kiti. Po destiliacijos likusieji dervingi juodi likučiai vadinami n a f t o s b i t u m a i s (asfaltas).

Benzinas dažnai esti dar destiliuojamas ir suskirstomas į lengvojo (petroleteris arba gazolinas), vidutiniojo ir sunkiojo benzino frakcijas. Petroleteris verda 30—70° temperatūroje, jo lyg. sv. yra 0,64—0,66.

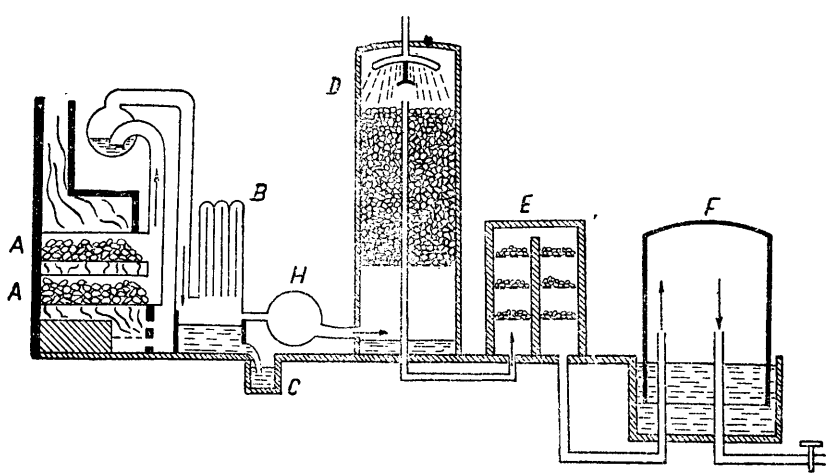
Šaldant tepalus išskiriamas parafinas ir vazelinas. Parafinas yra kietas, jisai lydosi 52—56° temp.; vartojamas žvakėms gaminti.

Didelę reikšmę naftos pramonėje turi krekingo procesas, t. y. į mazutą įeinančių sunkesnių frakcijų molekulių suskaidymas, aukštoms temperatūroms ir slėgimams veikiant, į paprastesnes molekules, įeinančias į žibalą ir benziną. Krekingo procesas buvo 1890—91 m. išrastas ir užpatentuotas rusų inžinieriaus V. G. Šuchovo. Šuchovas yra taip pat pirmojo naftatiekio autorius ir statytojas (1879 m.).

Dirbtinis skystas kuras. Nūdienė technika ir transportas suvartoja labai daug skysto kuro. Kadangi naftos išlekliai yra riboti, tai ir atsiranda dirbtinio skysto kuro problema. Natūrali nafta, lygiai kaip ir įvairūs jos destiliacijos bei perdirbimo produktai, yra angliavandenilių mišiniai. Tat, jungiant anglį su vandeniliu, galima gauti skystą kurą. Anglies reakcija su vandeniliu, ypač norint gauti tam tikrus angliavandenilius, nėra tokia paprasta, bet šių dienų technika tą problemą išsprendė. Dabartiniu metu pagaminami nemaži skysto kuro kiekiai dažnai iš mažaverčių anglies rūšių, pvz. iš rusvųjų anglių. Pati reakcija vykdoma kelių šimtų atmosferų spaudime ir 400—450° temperatūroje. Katalizatoriais vartojami W, Mo ir kitoki junginiai.

Koksavimas. Kaitinant izoliuotas nuo oro deguonies akmenines anglis, durpes, medį, mėsą, kaulus ir kitokias organines medžiagas, jos skyla, palikdamos anglies ir atpalaiduodamos lakių, degių medžiagų. Toksai organinių medžiagų skaidymas vadinamas s a u s a d e s t i l i a c i j a arba k o k s a v i m u. Liekančioji anglis vadinama koksu, kuris, priklausomai nuo kilmės, dažnai turi ir kitokių pavadinimų, pvz. medžio, kaulų, mėsos anglys ir pan.

Akmeninių anglių koksavimas turi ypatingos reikšmės, nes gaunamas koksas yra svarbus reduktorius metalurgijoje ir kitose pramonės šakose. Be kokso, dar gaunama degių dujų, deguto ir vandens. Koksavimas (*36* pav.) vykdomas eilėje kaiti-



36 pav. Koksavimas

namų geležinių retortų *A*, kuriose lieka koksas. Lakiosios dalys patenka į šaldytuvą *B*, kuriame kondensuojasi vanduo ir derva ir susirenka inde *C*. Dujos perplaunamos inde *D*, išvalomos *E* ir surenkamos gasholderyje *F*. Laikas nuo laiko išimamas įkaitęs koksas iš retortų *A* ir gesinamas vandeniu, o retortos iš naujo prikraunamos anglių.

Dujos vartojamos pačioms retortoms kaitinti, vandeniliui gauti ir kaip kuras virtuvėms bei pramonėje. Išvalytų dujų sudėtis yra apytikriai tokia:

H_2	CH_4	C_2H_4	CO	CO_2	N_2
48%	32%	4%	8%	2%	6%.

Svarbiausios priemaišos dujose yra sieros vandenilis ir anglies disulfidas. Anglies disulfidas 400° temp. reaguoja su dujose esančiu vandeniliu (Ni katalizatorius) ir virsta sieros vandeniliu:

$$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4.$$

Sieros vandenilis pašalinamas leidžiant dujas pro geležies oksido ir piuvenų sluoksnį:

$$3H_2S + Fe_2O_3 = Fe_2S_3 + 3H_2O.$$

Deguto gaunama keli procentai nuo paimtų koksavimui anglių. Plaunant degutą šarmais, išskiriamos rūgštinės medžiagos, pvz. fenolas — C_6H_5OH, o plaunant sieros rūgštimi, atskiriami šarmai, pvz. piridinas — C_5H_5N. Destiliuojant išvalytą degutą, gaunami benzolas — C_6H_5, toluolas — $C_6H_5 . CH_3$, naftalinas — $C_{10}H_8$, antracenas — $C_{14}H_{10}$ ir kitokios medžiagos. Tuo būdu degutas duoda dažų, sprogstamųjų medžiagų ir plastinių masių pramonei labai svarbias žaliavas.

Degutiniame vandenyje esti amoniako, kuris nudestiliuojamas, sugaudomas sieros rūgštimi ir amonio sulfato pavidalu vartojamas kaip azotinės trąšos.

Koksas. Priklausomai nuo paimtų akmeninių anglių savumų gaunamas įvairių rūšių koksas. Kaitinamos anglys netenka 20—30% savo svorio. Koksas, gaunamas sukepusių, tamsiai pilkų gabalų pavidalu, suvartojamas aukštakrosnėse. Smulkesni kokso gabalai imami kaip kietas kuras. Koksas turi apie 90% anglies, apie 1% vandenilio, apie 3% deguonies, apie 0,5—1% azoto ir apie 5—10% mineralinių dalių (pelenų). Kokso kaloringumas yra 7—8000 kal vienam gramui, jisai dega trumpa melsva liepsna. Iš rusvųjų anglių gaunamas koksas turi 15—25% pelenų; jisai rusena visiškai be liepsnos. Koksas, kaip reduktorius, vartojamas aukštakrosnėse, gaminant geležį ir krosnyse — kaip kuras. Be to, jis vartojamas vandeniui filtruoti ir juodiems dažams gaminti.

Durpių koksavimu rimtai susirūpinta tik pastaruoju laiku.

Medžio anglys gaunamos kaitinant izoliuotą nuo oro medį. Tatai atliekama dažniausiai geležinėse retortose. Medžio anglyse matyti medienos struktūra. Medžio anglyse tėra apie 1% pelenų. Be to, medžio anglyse nėra sieros. Dėl tos priežasties medžio anglys labai branginamos metalurgijoje. Mat iš kokso sunku pašalinti sierą, patekusią į metalus. Medžio anglys yra juoda, lengva, lengvai padegama medžiaga. Ji gerai adsorbuoja įvairias kitas medžiagas, todėl vartojama tirpalams valyti, pvz. per medžio anglis filtruojamas alkoholis, norint pašalinti fuzelių likučius. Susmulkintos anglys vartojamos juodajam parakui gaminti.

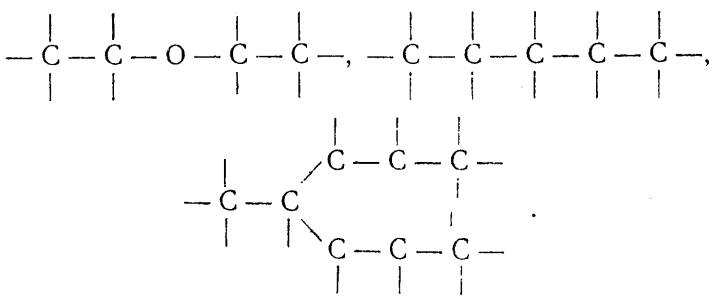
Kaulų anglys gaunamos kaitinant kaulus retortose. Kaulai tam reikalui imami tik išekstrahavus iš jų riebalus. Kaulų anglys turi net iki 90% pelenų, nes kaulų didžiąją dalį sudaro kalcio fosfatas, kuris ir lieka kaulų anglyse. Kaulo anglys taip pat labai adsorbuoja įvairias medžiagas, todėl ir vartojamos tirpalams nuspalvinti. Susmulkintos anglys vartojamos kaip juodas dažas, ypač odoms dažyti.

Gyvulių anglys gaunamos kaitinant kraują ir įvairias kitas gyvulių liekanas su kalio karbonatu. Po kaitinimo kalio karbonatas drauge su kitomis mineralinėmis medžiagomis ekstrahuojamas vandeniu. Gyvulių anglys labai adsorbuoja dujas ir įvairius nuodus. Jos vartojamos medicinoj tam tikriems nuodams pašalinti ir virškinimo organuose pasidarančių dujų kiekiui sumažinti.

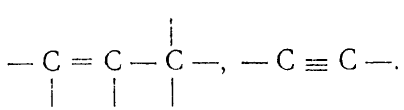
Suodžiai pasidaro skaidantis (termiškai) dujiniams anglies junginiams. Pramonėje gaminami suodžiai deginant degutą, naftaliną, parafiną, acetileną ir kitas medžiagas oro nepritekliuje ir tuo pačiu laiku aušinant liepsną metalinėmis, vandeniu šaldomomis plokštelėmis. Dideli suodžių kiekiai suvartojami kaip juodi dažai, ypač odai ir gumai dažyti.

Retortų grafitas. Koksuojant akmenines anglis, pasidaro lakūs anglies junginiai, kurie palietę įkaitusias retortų sieneles iš dalies skyla, išskirdami anglį kietos masės pavidalu. Toji anglis prikimba prie retortų sienelių, todėl ir vadinama retortų anglimi. Nors retortų anglis gaunama kaip pašalinė medžiaga, bet ji yra labai vertinama. Aplamai, retortų anglies savumai yra tokie pat kaip natūralaus grafito, tik retortų grafitas yra kietesnis. Natūralaus grafito kristalai yra tam tikru būdu orientuoti, o retortų anglies kristalai yra pasiskirstę netvarkingai. Tuo ir paaiškinama grafito ir retortų anglies kai kurių savumų skirtumai. Retortų anglis vartojama įvairiems elektrodams gaminti.

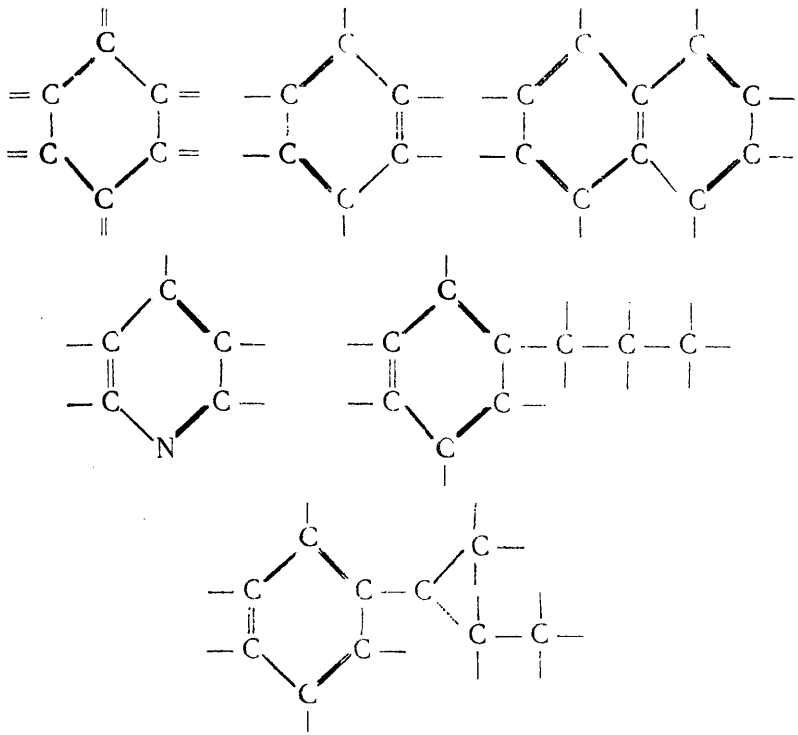
Anglies junginiai. Anglies valentingumas junginiuose yra beveik visada keturi. Dvivalentės ir trivalentės anglies junginių žinoma tik keletas. Aplamai, anglies junginių žinoma labai daug. Junginių gausumas priklauso nuo dviejų specifinių anglies savumų: sugebėjimo prijungti tiek teigiamo, tiek neigiamo valentingumo elementus ir jos atomų sugebėjimo jungtis tarpusavyje. Susijungdami anglies atomai tarpusavyje sudaro i š t i s a s arba š a k o t a s grandines, kuriose gali būti ir kiti elementai:



Grandinėse gali būti dvilinkų ir trilinkų jungčių:



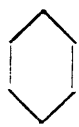
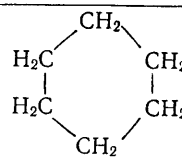
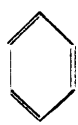
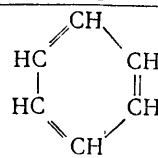
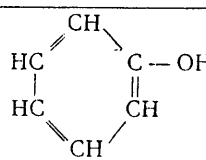
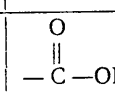
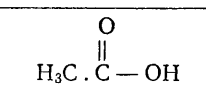
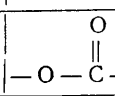
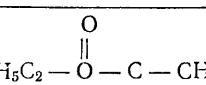
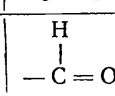
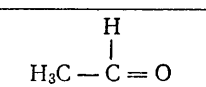
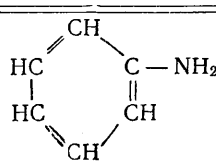
Galiniams anglies atomams susijungus pasidaro u ž d a r o s grandinės, arba ž i e d a i, kuriuose gali būti ir kiti elementai, be to, tokie žiedai gali būti sujungti vieni su kitais ir su atdaromis grandinėmis:



Turint galvoje, kad esančios palaidos jungtys gali būti pasotintos įvairiais elementais ir grupėmis, darosi suprantamas anglies junginių gausumas. Toks didelis anglies junginių kiekis vien jau praktiškais sumetimais vertė juos išskirti į atskirą chemijos šaką — o r g a n i n ę c h e m i j ą. Tuo būdu, neorganinėje chemijoje nagrinėjama tik nedaugelis, palyginti, paprastų anglies junginių, plačiai vartojamų neorganinės chemijos praktikoje.

Anglies junginių klasifikacija organinėj chemijoj pagrįsta tam tikrų grupių, žiedų arba jungčių buvimu junginio molekulėje. Tatai matyti 29 lentelėje paduotuose pavyzdžiuose.

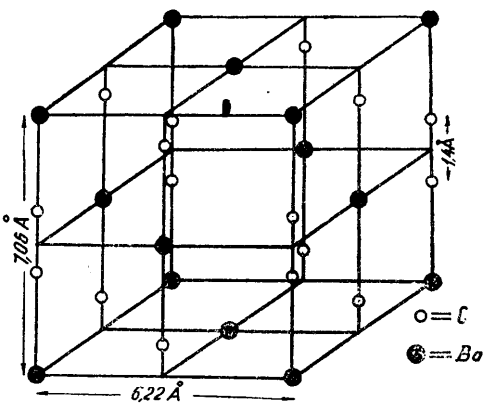
Karbidai. Karbidais reikėtų vadinti visus binarius (dviejų elementų) anglies junginius, bet paprastai karbidais vadinami tik metalų, silicio ar boro junginiai su anglimi. Kai kurie metalai duoda ne vieną, bet kelis karbidus. Visi karbidai skirstomi į dvi

	Grupė ar jungtis	Struktūra	Pavadinimas
Sotusis angliavandenilis	—	H_3C-CH_3	Etanas
Nesotusis angliavandenilis	= ar ≡	$HC \equiv CH$	Acetilenas
Ciklinis angliavandenilis			Heksametilenas
Aromatinis angliavandenilis			Benzolas
Halogenų derivatas	Halogenas	CCl_3H	Chloroformas
Alkoholis	— OH	$H_3C-CH_2.OH$	Etilo alkoholis
Fenolas	— OH (C_6H_6 žiede)		Fenolas
Eteris	— O —	$H_5C_2-O-C_2H_5$	Etilo eteris
Rūgštis			Acto rūgštis
Esteris			Etilo acetatas
Aldehidas			Acetaldehidas
Ketonas	— CO —	$H_3C-CO-CH_3$	Acetonas
Aminas	$-NH_2$		Anilinas

rūšis. Pirmosios rūšies karbidai skyla nuo vandens, o antrosios — neskyla. Vandens neveikiami karbidai yra paprastai atsparūs ir rūgštims, jie virsta, tačiau, karbonatais lydant juos su šarmais atvirame ore.

Vandens skaidomi karbidai duoda įvairius skilimo produktus ir pagal tai jie skirstomi grupėmis.

a) Acetilenidai, t. y. karbidai, duodantieji su vandeniu arba rūgštimis acetileną — C_2H_2. Jų sudėtis išreiškiama $M^I_2C_2$, $M^{II}C_2$ ir $M^{III}_2(C_2)_3$ formulėmis. Jų sudėtyje yra — $C \equiv C$ — grupė. Tos grupės karbidus (acetilenidus) duoda pirmosios ir antrosios pagrindinės pagrupės metalai, Zn, Cd, lantanidai ir Th. Dauguma acetilenidų sudaro bario karbido tipo elementarinę gardelę (*37* pav.). Lantanidų ir Th acetilenidai duoda su rūgštimis ne vien tik acetileną, bet ir CH_4 (20—30%) ir šiek tiek kitų angliavandenilių. Panašiai elgiasi ir UC_2.



37 pav. Bario karbido gardelė

b) Alilena ($CH \equiv C - CH_3$) duodančiųjų karbidų atstovas yra Mg_2C_3:

$$Mg_2C_3 + 4HOH = 2Mg(OH)_2 + C_3H_4.$$

c) Metaną duodantieji karbidai yra atstovaujami Be_2C, Al_4C_3 ir, tur būt, Mn_3C; pastarasis šalia metano duoda ir vandenilio:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4;$$
$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$

d) Įvairius angliavandenilius, bet ne C_2H_2 duodančiųjų karbidų atstovai yra geležies grupės metalų karbidai ir U_2C_3. Pastarasis duoda daugiausia skystus angliavandenilius. Tie karbidai labai primena intermetalinius junginius.

Vandeniui ir prask. rūgštims atsparūs karbidai yra labai kieti ir trapūs. Kai kurių jų kietumas yra artimas deimanto kietumui (SiC ir B_4C_3). Visi jie yra kristaliniai. Daugelio jų sudėtis neatitinka komponentų valentingumų, todėl jie yra panašūs į intermetalinius junginius.

Karbidai gaunami kaitinant atitinkamo metalo oksidą su anglimi. Labai aukštose temperatūrose karbidai skyla į elementus. Šarminių metalų karbidai skyla, palyginti, žemose temperatūrose. Tarpinę padėtį užima Li_2C_2 (skyla apie 600° temp.), nes jo skilimo temperatūra yra aukštesnė už pasidarymo temperatūrą.

ANGLIAVANDENILIAI

Angliavandeniliai sudaro organinės chemijos pagrindą, nes iš jų gaunami visi kiti anglies junginiai. Angliavandeniliai, turintieji mažesnes molekules, yra kambario temp. dujos, didesnių molekulių — skysti ir net kieti. Skystųjų angliavandenilių mišiniai vartojami kaip skystas kuras (benzinas, žibalas), o kietieji sudaro vazeliną ir parafiną. Iš dalies oksidinti junginiai žinomi dervų arba bitumų (asfalto) pavadinimu. Kai kurių angliavandenilių svarbesniųjų savumų rodikliai duoti 30 lent.

30 lent.

	Metanas	Etanas	Etilenas	Acetilenas	Benzolas
Formulė	CH_4	H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$	C_6H_6
Vir. temp.	— 164°	— 88,3°	— 103,9°	— 83,6°	80°
Lyd. temp.	— 184°	— 172,1°	— 169,4°	— 81,8°	6°
Kaloring. (kkal m^3)	9512	16750	15510	14010	34423 (dujoms)

Metanas — CH_4 yra bespalvės, bekvapės, šviesiai degančios dujos. Jisai pasidaro pūvant augalų liekanoms be oro, todėl atsipalaiduoja pelkėse. Daug metano atsipalaiduoja anglies kasyklose, ten jisai susimaišo su oru ir sukelia sprogimo pavojų. Kai kuriose žemės vietose, ypač arti naftos šaltinių ir žemės plutos

plyšių, jo atsipalaiduoja labai daug. Metano pasidaro koksuojant akmenines anglis, durpes, medį ir pan. Tuo būdu jis yra daugelio degių dujų sudedamoji dalis. Laboratorijose jisai gaunamas šildant natrio acetatą su CaO ir NaOH mišiniu arba veikiant vandeniu aliuminio karbidą:

$$Na \cdot CH_3COO + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4;$$
$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4.$$

Metanas mažai tetirpsta vandenyje (5 tūriai 100-te tūrių H_2O, 0° temp.), geriau tirpsta alkoholyje. Jo mišinys su deguoniu ar su oru padegtas sprogsta:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 212{,}3 \text{ kkal (pastoviam tūryje).}$$

Visų stipriausiai sprogsta mišinys 1 tūrio CH_4 su 2 tūriais deguonies arba su 10 tūrių oro. Metanas jungiasi su chloru duodamas įvairius halogenų derivatus:

$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$ (metilchloridas);
$CH_4 + 2Cl_2 = 2HCl + CH_2Cl_2$ (metilenchloridas);
$CH_4 + 3Cl_2 = 3HCl + CHCl_3$ (chloroformas);
$CH_4 + 4Cl_2 = 4HCl + CCl_4$ (anglies tetrachloridas).

Koncentruotos rūgštys, kalio permanganatas ir kiti reagentai metano neveikia.

Metanas yra pirmasis narys sočiųjų angliavandenilių, kurių sudėtis išreiškiama bendra C_nH_{2n+2} formule.

Etanas — C_2H_6 gaunamas veikiant natriu metiljodidą arba leidžiant etileno ir vandenilio mišinį per smulkų nikelį (katalizatorius) 450° temp.:

$$2CH_3J + 2Na = C_2H_6 + 2NaJ;$$
$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$

Etanas yra labai panašus į metaną, tik jis geriau tirpsta vandenyje. Etanas yra antrasis sočiųjų angliavandenilių eilės narys.

Etilenas — C_2H_4 yra pirmasis nesočiųjų angliavandenilių (dvilinka jungtis) narys. Jis gaunamas atskeliant vandenį iš etilo alkoholio:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O.$$

Vanduo atskyla iš alkoholio veikiant konc. sieros rūgštimi 180° temp., konc. fosforo rūgštimi 230° temp. arba aliuminio oksidu 450° temp. Etilenas yra

bespalvės dujos. Dėl savo nesotumo (dvilinka jungtis) jis prijungia vandenilį, halogenus, halogenų vandenilius, sieros rūgštį ir t. t.:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2;$$
$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5 . HSO_4.$$

Veikiant vandeniu etilsieros rūgštį, pasidaro alkoholis:

$$C_2H_5 . HSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4.$$

Acetilenas — C_2H_2 yra bespalvės ir bekvapės dujos. Techniškasis acetilenas nuo priemaišų nemaloniai kvepia ir yra nuodingas. Acetilenas dega šviesia, balta liepsna, bet deguonies nepritekliuje jis labai rūksta. C_2H_2 užsidega 428° temperatūroje. Acetilenas yra endoterminis junginys; nuo detonatorių jisai sprogsta:

$$C_2H_2 = 2C + H_2 + 54 \text{ kkal}.$$

Suspaustas arba suskystintas C_2H_2 kartais sprogsta nuo nežymios priežasties. Suspaustas ir ištirpęs acetone acetilenas yra mažai pavojingas. 15° temp. 1 at viename acetono tūryje tirpsta 25 tūriai C_2H_2, o 12 at — 300 tūrių. Kambario temperatūroje vandens tūris ištirpina tūrį C_2H_2. Acetileno molekulė prisijungia 4 vandenilio (Pt katalizatorius) arba halogenų atomus, todėl manoma, kad jo molekulėje yra trilinka jungtis:

$$\begin{array}{l} H - C \\ \quad\quad ||| \\ H - C \end{array} + 2H_2 = H_3C - CH_3;$$

$$\begin{array}{l} H - C \\ \quad\quad ||| \\ H - C \end{array} + 2Cl_2 = HCl_2C - CCl_2H.$$

Acetileno mišinys su oru gali smarkiai sprogti (padegtas), jau 3,5% acetileno tūrio ore stipriai sprogsta. Visų stipriausiai sprogsta mišinys 1 tūrio C_2H_2 su 2,5 tūrio O_2 arba su 12,5 tūriais oro:

$$C_2H_2 + 2{,}5O_2 = 2CO_2 + H_2O + 311{,}5 \text{ kkal} \quad \text{(pastoviam tūryje)}.$$

Acetilenas gaunamas veikiant vandeniu kalcio karbidą:

$$CaC_2 + 2H_2O = H_2C_2 + Ca(OH)_2.$$

Vadinamose karbidinėse, tiksliau sakant, acetileno lempose, vanduo lašinamas ant karbido, o atsipalaiduojantis acetilenas uždegamas.

C_2H_2 vartojamas autogeniniam suvirinimui, geležiai piauti ir įvairioms organinėms sintezėms, kaip tai acto rūgščiai ir vinilo junginiams gauti. Piaunant geležį acetileno liepsna deguonyje įkaitinama maža piaunamos geležies dalis ir sulaikoma acetileno srovė, o deguonies srovė oksidina geležį iki oksidų, kuriuos ir nupučia. Toje reakcijoje atsipalaiduojanti šilima palaiko aukštą gretimo geležies sluoksnio temperatūrą, kuriame oksidacija vyksta toliau. Tuo būdu geležis nėra piaunama, bet tik jos siaura juostelė suoksidinama.

Acetilenidai. Su kai kurių metalų druskomis acetilenas gamina druskas, pvz. su alkoholiniu tirpalu $AgNO_3$ pasidaro baltas Ag_2C_2, su amoniakiniu CuCl — raudonai rudas Cu_2C_2 ir pan. Sausi acetilenidai smarkiai sprogsta (trinant). Šarminių ir žemės šarminių metalų acetilenidai nesprogsta. Šarminių metalų acetilenidai pasidaro veikiant acetilenu palaidus metalus. Iš pradžių pasidaro hidro druskos, kurias šildant gaunami normalūs acetilenidai:

$$K + C_2H_2 = C_2HK + \frac{1}{2} H_2;$$

$$2C_2HK = C_2K_2 + C_2H_2.$$

Šarminių metalų acetilenidai labai energingai reaguoja su vandeniu. Žemės šarminių metalų acetilenidai gaunami kaitinant tų metalų oksidus su anglimi (žr. kalcio karbidą). Svarbiausias jų yra kalcio junginys, vadinamas kalcio karbidu, vartojamas acetilenui gauti (veikiant vandeniu).

Benzolas — C_6H_6 yra pirmasis aromatinių angliavandenilių eilės narys. Iš jo gaminami visi aromatiniai angliavandeniliai. Jo yra akmeninių anglių degute ir kai kuriose naftos rūšyse (Borneo naftoje). Leidžiant acetileną pro raudonai įkaitintą vario vamzdį (katalizatorius), taip pat pasidaro benzolas (polimerizacija):

$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6.$$

Benzolas yra bespalvis, savotiško kvapo skystis. Jis netirpsta vandenyje, bet minšta su daugeliu organinių junginių, dega rūkstančia liepsna. Konc. azoto arba sieros rūgštys paverčia benzolą nitro- arba sulfobenzolu:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5 . NO_2 + H_2O;$$
$$C_6H_5 + H_2SO_4 = C_6H_5 . HSO_3 + H_2O.$$

Nitro ir sulfo junginiai vartojami įvairiems kitiems junginiams gauti.

ANGLIES OKSIDAI

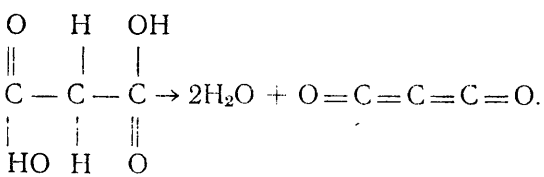
Tiesiog iš elementų gaunami du anglies oksidai: dioksidas ir monoksidas. Dioksidas pasidaro degant angliai deguonies pertekliuje, o monoksidas — nepritekliuje:

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 26{,}64 \text{ kkal};$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + 67{,}75 \text{ kkal};$$

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}39 \text{ kkal}.$$

Yra žinomas ir trečias, nepatvarus anglies oksidas — C_3O_2, gaunamas atskeliant vandenį iš maloninės rūgšties:



Visi anglies oksidai yra dujos. CO yra nesotus junginys, todėl jis prijungia chlorą, sierą ir kitus elementus. Anglies dioksidas su vandeniu gamina rūgštį, o kitų oksidų atitinkamos rūgštys nežinomos.

Anglies dioksidas — CO_2 sudaro apie 0,03% atmosferos tūrio, daug kur jis atsipalaiduoja iš žemės; jo yra ištirpusio visuose natūraliuose vandenyse; dideli jo kiekiai yra žemės plutoje karbonatų pavidalu, ypač $CaCO_3$ ir $MgCO_3$. Nemažai CO_2 iškvėpuoja gyvūnija kaip organinių (maisto) medžiagų oksidacijos produktą. Degant angliai arba organinėms medžiagoms oro deguonies pertekliuje, visada pasidaro C_2O:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}39 \text{ kkal}.$$

Laboratorijose CO_2 gaunamas, veikiant marmurą druskos rūgštimi (Kipo inde), kaitinant magnezitą arba natrio hidrokarbonatą:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O;$$

$$MgCO_3 = MgO + CO_2;$$

$$2NaHCO_3 = CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Įvairios pramonės šakos, kaip kalkių degimas, rūgimas ir t. t., duoda daug CO_2 mišinyje su azotu. CO_2 atskiriamas nuo azoto absorbuojant K_2CO_3 tirpalu:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3.$$

Virinant $KHCO_3$ tirpalą, atsipalaiduoja grynas CO_2.

Anglies dioksidas yra bespalvės, nedegios, šiek tiek rūgštokos dujos. Jų lyg. svoris oro atžvilgiu 1,529, todėl CO_2 susirenka rūgimo patalpų žemesnėse vietose, šuliniuose ir pan. CO_2 lengvai suskystinamas (20° temp. 56,5 at) į judrų skystį lyg. sv. 0,766. Jo kritiška temp. 31,3°, krit. spaud. 72,9 at. 100-te tūrių vandens atmosferos spaudime tirpsta:

0°	10°	20°	25°	60° tūriai CO_2.
171	119	88	75,7	36 tūriai CO_2.

CO_2 yra mažai aktingas, jis reaguoja tik su stipriais šarmais gamindamas karbonatus. Aukštesnėje temperatūroje jis reaguoja ir su aktingesniais metalais (K, Mg, Zn) bei su anglimi:

$$3CO_2 + 4K = 2K_2CO_3 + C;$$
$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO.$$

Toji pusiausvyra priklauso nuo temperatūros taip:

temp.	450°	600°	700°	800°	900°	1000°
CO_2	98	77	42,3	6	2,8	0,7%
CO	2	23	57,7	94	97,2	99,3%

Nedideli CO_2 kiekiai yra nenuodingi, net veikia gaivinančiai, didesni jo kiekiai, įkvėpuojant ilgesnį laiką, sukelia organizme sutrikimus, kurie, pašalinus CO_2, nebepranyksta ir gali baigtis mirtimi.

Didžiausi CO_2 kiekiai suvartojami mineralinių vandenų gamyboje ir alui išspausti iš statinių. Jisai transportuojamas suspaustas plieninėse bombose (balonuose). Kietas CO_2 vartojamas šaldymo reikalams; jis yra tuo patogus, kad išgaruoja be liekanų. Medicinoje CO_2 vartoja mineralinėms vonioms paruošti.

Anglies monoksidas — CO pasidaro degant angliai oro nepritekliuje:

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 26{,}64\ \text{kkal}.$$

Tai yra bespalvės, bekvapės, degios ir n u o d i n g o s dujos. CO gaunamas lašinant skruzdžių rūgštį į 100° temperatūros konc. H_2SO_4, veikiant konc. H_2SO_4 kalio cianidą arba smulkų $K_4Fe(CN)_6$:

$$HCOOH = H_2O + CO;$$
$$2KCN + 2H_2SO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO;$$
$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Kai kuriose pramonės šakose, pvz. gaminant CaC_2, gaunamas CO kaip pašalinis produktas. Dideli jo kiekiai gaunami gaminant generatorines ir vandens dujas (mišinyje su H_2). CO yra truputį lengvesnis už orą (0,967 : 1), vandenyje mažai tirpsta (3,3 tūriai 100-te tūrių vandens 0° ir 2,3 tūriai 20° temp.). Alkoholyje tirpsta apie 6 kartus geriau. CO yra sunkiai suskystinamas, jo krit. temp. yra — 140,2°, o krit. spaud. 34,6 at, vir. temp. — 191,5°, lyd. temp. — 204°.

Ore uždegtas CO sudega iki CO_2:

$$CO + O_2 = CO_2 + 67{,}75\ \text{kkal}.$$

Tačiau toji reakcija pasibaigia pusiausvyra, kuri aukštoje temperatūroje slenka kairėn. Aukštoje temperatūroje CO jungiasi su šarminių metalų hidroksidais gamindamas formiatus, o su metilo alkoholio alkoholiatais — acetatus:

$$CO + NaOH = HCOONa;$$
$$CO + NaOCH_3 = CH_3COONa.$$

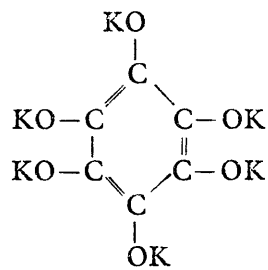
CO mišinys su vandens garais veikdamas CaO 400° temp., duoda H_2 ir $CaCO_3$, panašiai reaguoja su įkaitusiu CaC_2:

$$CO + H_2O + CaO = CaCO_3 + H_2;$$
$$3CO + CaC_2 = CaCO_3 + 4C.$$

Aukštesnėje temperatūroje CO jungiasi su siera (COS). Su chloru jungiasi veikiant šviesai ir katalizatoriams, kaip Pt ar gyvulių anglys ($COCl_2$). Su H_2 250° temp. (Ni katalizatorius) duoda metaną:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Su kai kuriais metalais (Fe, Co, Ni ir kiti) CO gamina vadinamuosius metalų karbonilus, pvz. $Ni(CO)_4$. 80° temp. CO savotiškai veikia metalinį kalį duodamas benzolo — C_6H_6 darinį ($C_6O_6K_6$), kuriam priskiriama ši struktūra:



CO aukštoje temperatūroje redukuoja daugelio metalų oksidus iki palaidų metalų. Kai kurias druskas, pvz. $PdCl_2$ CO redukuoja net kambario temperatūroje:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2 + 2HCl.$$

Jau ir nedideli CO kiekiai sukelia $PdCl_2$ tirpalo patamsėjimą (Pd). CuCl amoniakinis arba HCl tirpalai prijungia CO.

CO nuodingumas priklauso nuo jo didelės traukos į kraujo hemoglobiną, kuris, prijungęs CO, nebegali prijungti deguonies. Kai CO ir O_2 koncentracijos santykiauja kaip 1 : 200, tai hemoglobinas prijungia abiejų dujų po lygiai, todėl ir maži CO kiekiai įkvėpuojami ilgesnį laiką padaro hemoglobiną nebesugebantį prijungti deguonį. Suprantama, kad ilgesnį laiką įkvėpuojant orą arba deguonį be CO, pastarasis iš kraujo pasišalina. Tat laiku suteikta apsinuodijusiam pagalba pašalina visus apsinuodijimo padarinius. Šviečiamųjų (degamųjų, koksavimo) dujų nuodingumas didžiąja dalimi priklauso nuo jose esančio CO.

CO vartojamas daugelyje organinių sintezių ir metalų oksidams redukuoti. Jo vaidmuo yra ypač didelis generatorinėse ir vandens dujose.

Generatorinės, vandens ir mišrios dujos. Deginant akmenines anglis arba koksą šachtinėse krosnyse (generatoriuose) oro nepritekliuje gaunamos vadinamosios generatorinės arba orinės dujos. Jas sudaro apie 25% CO, 70% N_2, 4% CO_2 ir nedideli H_2, CH_4 ir O_2 kiekiai. Tokių dujų kubinio metro kaloringumas yra 800—1100 kkal. Panašią sudėtį turi aukštakrosnių dujos (žr. geležies gavimą). Generatorinės dujos vartojamos kaip dujinis kuras, kai nereikia gauti aukštos temperatūros.

Leidžiant vandens garus į įkaitusį koksą arba antracitą, gaunamos vandens dujos:

$$C + H_2O + 28{,}1\ \text{kkal} = CO + H_2.$$

Dalis CO reaguoja su vandens garais:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

CO ir H_2 lygių tūrių kubinio metro kaloringumas yra 2800 kkal. Techniškos vandens dujos susideda iš apie 40 tūrio % CO, 50% H_2, 5% CO_2, 4—5% N_2 ir trupučio CH_4. Pučiant vandens garus, suvartojama daug šilimos, anglys ataušta ir reakcija sustoja. Anglių temperatūrai pakelti pučiamas oras (šaltas pūtimas) pakaitomis su vandens garais (karštas pūtimas). Oro deguonis su anglimi duoda CO_2 ir daug šilimos, kuri pakelia anglies temperatūrą. Šalto pūtimo metu gaunamos dujos renkamos skyrium. Vandens dujos vartojamos kaip dujinis kuras, kai reikalinga aukšta temperatūra.

Vandens dujoms gauti „šaltą“ ir „karštą“ pūtimą galima sujungti į vieną ir pūsti į anglis oro ir H_2O garų mišinį. Taip gautos dujos vadinamos „mišriomis“. Jų sudėtis yra apie 30% CO, 15% H_2, 5% CO_2 ir 50% N_2. Mišrių dujų kaloringumas yra apie 1300 kkal/m^3. Mišriosios dujos vartojamos motoruose vietoj skysto kuro.

Anglies rūgštis — H_2CO_3. Vandeninis CO_2 tirpalas elgiasi kaip silpna rūgštis, todėl ir manoma, kad tirpale nusistato pusiausvyra:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Pasidariusi H_2CO_3 skyla ionais:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-;$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{--}.$$

Tuo būdu anglies rūgštis yra dvivandenilė, ji gali jungtis su vienu arba su dviem šarmų ekvivalentais ir gaminti hidro- ir normalias druskas. H_2CO_3 disociacijos konstantos (18° temp.) yra šios:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = 3{,}15 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}2 \cdot 10^{-11}.$$

Karbonatai. Karbonatų pasidarymas priklauso nuo metalo. Jei metalo hidroksidas tirpus (šarminių metalų, žemės šarminių metalų, amonio ir talio), tai karbonatas pasidaro veikiant CO_2 hidroksidą. Kitų metalų karbonatai pasidaro veikiant jų druskų tirpalus šarminių metalų karbonatais. Ir netirpūs metalų hidroksidai visuomet sugeria šiek tiek CO_2 ir turi karbonatų priemaišų.

Karbonatų savumuose atsispindi anglies rūgšties silpnumas. Visi ištirpę karbonatai yra smarkiai hidrolizinti, pvz. 0,19 N Na_2CO_3 kambario temperatūroje yra 2,12%, o 0,03 N 7,1% hidrolizintas. Hidrolizės metu pasidaranti H_2CO_3 neatsipalaiduoja, bet sudaro su hidrolizintu karbonatu hidro druską:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2CO_3;$$
$$H_2CO_3 + Na_2CO_3 \rightleftarrows 2NaHCO_3;$$
$$\overline{Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3}.$$

Ir hidrokarbonatų tirpaluose esti OH^- ionų, todėl ir jie reaguoja silpnai šarmiškai. Hidrolizės laipsnis kyla su temperatūra, todėl virinami karbonatų tirpalai atpalaiduoja dalį CO_2, pvz. 24 val. virinamas Na_2CO_3 tirpalas netenka 13% CO_2, jei tik CO_2 spaudimas ore esti nežymus. Dėl palinkimo hidrolizintis maźai šarminių metalų karbonatai yra nepatvarūs. Veikiant Na_2CO_3 3-valenčių Fe, Al druskų tirpalus, gaunami hidroksidai, bet ne karbonatai (hidrolizė), panašiai elgiasi Th, Zr, Ti ir kiti metalai. Bi, Hg, Cu, Zn, Ni ir Co tose sąlygose duoda bazinius karbonatus. Pastarųjų metalų baziniai karbonatai, virinami $NaHCO_3$ tirpale, virsta normaliais karbonatais.

Išskiriant šarminių metalų, Tl ir amonio druskas, visi kiti normalūs karbonatai yra mažai tirpios medžiagos. Net ličio karbonatas nedaug tetirpsta (0,154 g 100 g H_2O 0° temp.). Netirpių karbonatų tirpumas smarkiai padidėja leidžiant CO_2, nes pasidaro daugiau tirpūs hidrokarbonatai:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Karbonatų tirpumo padidėjimą nuo CO_2 galima aiškinti dar ir kompleksų pasidarymu, pvz. $[M(CO_3)_2]H_2$, nes kai kurie netirpūs karbonatai (Ag, Th, Ti) tirpsta tirpių karbonatų tirpaluose pasidarant kompleksams, pvz. $[Th(CO_3)_5]Na_6$. Dvigubi karbonatai nėra patvarūs ir nėra gerai tirpūs, bet jų tirpumas yra didesnis negu normalių druskų. Daugelis normalių karbonatų duoda kristalohidratus, bet hidrokarbonatai yra visi bevandeniai. Karbonatų lydymosi temperatūros yra aukštos. Tik šarminių metalų ir Tl karbonatai lydosi neskildami. Jų lyd. temp. yra šios:

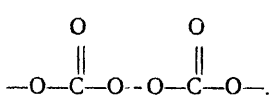
Tl_2CO_3	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3.
273°	700°	853°	894°.

$CaCO_3$ po spaudimu lydosi apie 1060° temp. Kai kurie staiga įkaitinti karbonatai nespėja suskilti ir susilydo skildami. Visus karbonatus skaido nelakios arba stiprios rūgštys.

Perkarbonatai. Elektrolizinant konc. šarminių metalų karbonatų tirpalus, pasidaro prie anodo perkarbonato ionų:

$$2CO_3^{--} - 2e = C_2O_6^{--}.$$

Į perkarbonato ionus žiūrima kaip į H_2O_2 darinį ir jam priskiriama tokia struktūra:



Perkarbonatai tirpdami vandenyje skyla:

$$C_2O_6^{--} + 2H_2O = H_2O_2 + 2HCO_3^-.$$

Todėl perkarbonatų tirpalai elgiasi kaip karbonatų ir H_2O_2 mišiniai. Perkarbonatai yra stiprūs oksidintojai. Palaida anglies perrūgštė negauta.

ORGANINĖS RŪGŠTYS

Organinėmis rūgštimis vadinami organiniai junginiai, turintieji karboksilinę — $\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ grupę, kuri dažnai vadinama rūgšties funkcija. Karboksilo vandenilis atskyla ionu (H^+). Žinomos rūgštys ne tik su viena (vienvandenilės, vienkarboninės), bet ir su keliomis (daugiavandenilės) rūgšties funkcijomis. Kai molekulėje šalia — COOH grupės yra ir — OH grupė, tai rūgštys vadinamos oksirūgštimis. Beveik visos organinės rūgštys yra silpnos, t. y. mažai teskyla į ionus. Į organines rūgštis galima žiūrėti kaip į angliavandenilius, kuriuose bent vienas H pakeistas — COOH grupe. Todėl rūgštys, kaip ir angliavandeniliai, sudaro homologines eiles. Žemesnieji homologai yra vandenyje tirpūs, o aukštesnieji netirpūs.

Skruzdžių rūgštis — HCOOH randama skruzdėse ir kai kurių augalų plaukeliuose (dilgėlėse). Ji yra bespalvis, aštraus kvapo, odą ėdantis skystis; lyg. sv. 1,22, vir. temp. 100,6°, lyd. temp. 8,43°. Su vandeniu minšta bet kuriuose santykiuose, 75% rūgštis verda neskildama. Tatai yra stiprus reduktorius. Jos garai yra degūs. Tauriųjų metalų druskų tirpalus ji redukuoja iki palaidų metalų. Smulkus rodis ją skaido:

$$HCOOH = H_2 + CO_2.$$

Su $HgCl_2$ ji reaguoja taip:

$$HCOOH + 2HgCl_2 = CO_2 + Hg_2Cl_2 + 2HCl.$$

Skruzdžių rūgštis yra vienvandenilė, vidutinio stiprumo rūgštis:

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{-4} \quad (18° \text{ temp.}).$$

0,1 N tirpale (18° temp.) yra 4,4%, o 1.N — 1,4% rūgšties yra suskilusios ionais.

HCOOH gaunama veikiant formiatus, pvz. HCOONa, sieros rūgštimi. Natrio formiatas gaunamas leidžiant CO į kietą NaOH. Tam reikalui naudojamos dažnai generatorinės dujos 6—8 at spaudime 120—130° temp. Dujos leidžiamos į maišomą, smulkų NaOH:

$$CO + NaOH = HCOONa.$$

HCOOH gaminama dideliais kiekiais, nes ji vartojama odų pramonėje kalkėms iš odų pašalinti, be to, dažymo pramonėje, dezinfekcijai (alaus ir vyno statinėms), konservavimui (vaisių sultims) ir net medicinoje.

Formiatai. Visi formiatai (skruzdžių rūgšties druskos) yra tirpūs vandenyje. Kai kurie jų, pvz. $(HCOO)_3Al$, pritaikomi technikoje. Amonio formiatas vartojamas sidabrui redukuoti (iki palaido) ir nuo vario atskirti.

Acto rūgštis — CH_3COOH yra bespalvis, aštraus kvapo skystis, lyd. temp. 16,7°, vir. temp. 118,1°, lyg. sv. 1,049. Ji maišosi bet kuriuose santykiuose su vandeniu, alkoholiu, eteriu, glicerinu ir chloroformu. Tatai yra silpna, vienvandenilė rūgštis:

$$K = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \ (18^\circ \text{ temp.}).$$

1.N tirpale (18° temp.) yra 0,45% rūgšties suskilusios ionais, o 0,1 N tirpale — 1,4%.

Acto rūgštis gaunama rauginant praskiestą alkoholį tam tikromis bakterijomis. Taip dažniausiai gaunama maisto reikalams vartojama rūgštis. Pramonės reikalams acto rūgštis gaunama iš sausos medžio destiliacijos produktų. Destiliuojant medį, degutiniam vandenyje esti acto rūgšties ir metilo alkoholio. Acto rūgštis neutralinama kalkėmis ir garinant išvaromas metilo alkoholis. Iš kalcio acetato — $(CH_3COO)_2Ca$ išstumiama acto rūgštis veikiant sieros rūgštimi. Dabartiniu metu daug acto rūgšties gaunama sintetiškai. Iš acetileno gaunamas acetaldehidas CH_3CHO oksidinamas oro deguoniu iki acto rūgšties vartojant katalizatoriais mangano druskas:

$$CH_3CHO + \frac{1}{2} O_2 = CH_3COOH.$$

Organinėj preparatyvinėj chemijoj dažnai vartojamas acto rūgšties anhidridas $(CH_3CO)_2O$ gaunamas veikiant acto rūgštį sulfurilo chloridu arba leidžiant fosgeną — $COCl_2$ į acto rūgštį (katalizatorius $MgCl_2$):

$$2CH_3COOH = (CH_3CO)_2O + H_2O.$$

Prask. acto rūgštis vartojama maisto medžiagoms parūgštinti. Konc. rūgštis vartojama medicinoje karpoms pašalinti, laboratorijose kaip reagentas (silpna rūgštis), pramonėje kaip tirpiklis (celiulioidui). Acto rūgšties pagalba gaminami baltieji švino dažai, dirbtinis šilkas (acetat. celiuliozė), dažai, kvepalai (esteriai) ir vaistai (aspirinas, antipirinas ir kiti).

Acetatai gerai tirpsta vandenyje, tik Ag ir Hg (I) druskos yra mažai tirpios. Nelakios rūgštys išstumia acto rūgštį iš visų acetatų. Acetatai gerai kristalinasi ir prijungia acto rūgštį, pasidarant dvigubiems junginiams. Acetatų tirpalai dėl hidrolizės reaguoja šarmiškai. Laboratorijose dažnai vartojamas natrio acetatas tirpalų rūgštumui sumažinti, mat, jis prijungia stiprią rūgštį atpalaiduodamas ekvivalentinį silpnos acto rūgšties kiekį:

$$NaCH_3COO + HCl = NaCl + HCH_3COO.$$

Be to, natrio acetatas, kaip gerai disocijuojanti druska, savo acetato ionais (bendri ionai) sumažina acto rūgšties disociaciją ir tuo pačiu pH acto rūgšties tirpaluose.

Oksalo rūgštis — $H_2C_2O_4$ randama neprinokusiuose vaisiuose ir žolėse (rūgštynės). Natrio oksalatas gaunamas leidžiant CO_2 į palaidą natrį 350° temp. arba kaitinant natrio formiatą — HCOONa iki 360° temp.:

$$2CO_2 + 2Na = Na_2C_2O_4;$$

$$\begin{matrix} H—COONa \\ | \\ H—COONa \end{matrix} = H_2 + \begin{matrix} COONa. \\ | \\ COONa. \end{matrix}$$

Pramonėje oksalatams gauti formiatas esti regeneruojamas. Tam tikslui į $Na_2C_2O_4$ mišinį su $Ca(OH)_2$ 200° temp. 15 at spaudime leidžiamas CO:

$$Na_2C_2O_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = CaC_2O_4 + 2HCOONa.$$

Šildant piuvenas su konc NaOH (280—290° temp.) taip pat pasidaro $Na_2C_2O_4$, kuris ir čia paverčiamas CaC_2O_4. Veikiant sieros rūgštimi kalcio oksalatą, gaunama palaida oksalo rūgštis:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = H_2C_2O_4 + CaSO_4.$$

Oksalo rūgštis kristalinasi iš vandens $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ sudėties, monoklininių prizmių pavidalu; lyg. sv. 1,653, lyd. temp. 101,5°. Šildant sausame ore iki 100° temp., kristalai netenka vandens ir tuomet lydosi 189,5° temp. Staiga kaitinant arba kaitinant su konc. H_2SO_4 oksalo rūgštis suskyla:

$$\begin{matrix} O = C — O — H \\ | \\ O = C — O — H \end{matrix} = CO_2 + CO + H_2O.$$

Oksidintojai rūgščiame tarpe ją oksidina, pvz. $KMnO_4$ veikia taip:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Oksalo rūgšties tirpumas labai kinta su temperatūra:

0°	10°	20°	50°	90° temp.
3,6	5,3	10,2	32,1	120 g $H_2C_2O_4$/100 g H_2O.

Alkoholyje ji tirpsta geriau, o eteryje blogiau negu vandenyje. Tatai yra bespalvė, didelėse koncentracijose nuodinga, dvivandenilė rūgštis, skylanti ionais taip:

$$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^-;$$
$$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{--}.$$

Disociacijos konstantos (25° temp.) yra šios:

$$K_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-2};$$
$$K_2 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

Tuo būdu ji yra vidutinio stiprumo rūgštis.

Oksalo rūgštis vartojama kaip kandikas dažymo pramonėje, kaip balinanti priemonė stearinui ir šiaudams, kaip nusodintojas atskiriant metalus, pvz. Ca, lantanidus, kaip standartinė medžiaga permanganatometrijoj, organinėms medžiagoms kondensuoti ir kitiems reikalams.

Oksalatai. Yra žinomi normalūs ir hidrooksalatai. Iš normalių oksalatų tirpsta vandenyje tik šarminių metalų ir amonio druskos. Kitų metalų oksalatai tirpsta tik stipriose rūgštyse. Netirpūs oksalatai gamina su oksalo rūgštimi ir su tirpiais oksalatais dvigubas, tirpias druskas. Daugelis oksalatų gamina įvairius hidratus.

ANGLIES HALOGENIDAI

Anglies halogenidai, lygiai kaip ir angliavandenilių radikalų halogenidai bei CO junginiai su halogenais, yra lakūs junginiai. Daugelis jų kambario temp. yra dujos. Tie junginiai gaunami

tiesiai iš elementų arba, angliavandenilių atveju, reaguojant angliavandeniliams su halogenais. Halogenidai turi didelės reikšmės organinių junginių sintezei, nes aktingas halogenas lengvai pakeičiamas kitais elementais ar grupėmis. Angliavandenilių halogenidai, kaip ir patys angliavandeniliai, sudaro homologines eiles, kuriose junginių savumai kinta palaipsniui.

Anglies tetrafluoridas — CF_4 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra bespalvės, labai neaktingos, vandenyje mažai tirpios dujos; vir. temp. — 128°, lyd. temp. — 183,6°.

Anglies tetrachloridas — CCl_4 gaunamas chlorinant CS_2 esant halogenų perkėlėjams, pvz. $MnCl_2$:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Čia pasidaręs S_2Cl_2 katalizatorių pagalba (FeS) neaukštoje temperatūroje (60°) taip pat paverčiamas anglies tetrachloridu:

$$2S_2Cl_2 + CS_2 = CCl_4 + 6S.$$

CCl_4 valomas plaunant šarmais arba frakciniai destiliuojant. Tatai yra bespalvis, smarkiai laužiantis šviesą, nedegus, saldoko kvapo ir narkotiškai veikiąs skystis; lyg. sv. 1,593, vir. temp. 76,7°, lyd. temp. — 22,87°. Vandenyje mažai tetirpsta (0,08 : 100). CCl_4 yra labai neaktingas, jis nereaguoja nei su šarmais nei su rūgštimis, bet veikia kai kuriuos metalus (Fe, Al). Esant tiems metalams jis iš lėto nuo vandens skyla:

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl.$$

CCl_4 tirpina daugelį organinių medžiagų, pvz riebalus, dervas ir pan. Su alkoholiu minšta bet kuriais santykiais. Plačiai vartojamas kaip tirpiklis ir kaip gaisro gesinimo priemonė (lengvai degioms medžiagoms).

Anglies tetrabromidas ir tetrajodidas pasidaro veikiant CCl_4 aliuminio bromidu arba jodidu. Tai yra kristalinės, kietos medžiagos:

CBr_4 bespalvis; lyd. temp. 93,7°, vir. temp. 189,5°.

CJ_4 raudonas; lyd. temp. 171°, lyg. sv. 4,32.

CBr_4 yra patvaresnis už CJ_4, kuris skyla jau nuo šviesos.

Mišrūs halogenidai yra taip pat žinomi, pvz. $CClF_3$, CCl_2F_2 ir kiti. Kai kurie jų pritaikomi žemų temperatūrų (šaldymo) technikoje.

Chloroformas — $CHCl_3$ pasidaro veikiant etilo alkoholį chlorkalkėmis. Tai yra bespalvis, neminštąs su vandeniu, savotiško kvapo skystis; lyg. sv. 1,5, lyd. temp. — 63°, vir. temp. 61°. Jis vartojamas kaip tirpiklis technikoje ir kaip anestetikas medicinoje.

Jodoformas — CHJ_3 pasidaro veikiant alkoholį jodu ir soda. Tai yra geltoni, savotiško kvapo kristalai, lyg. sv. 4,0, lyd. temp. 119°. Jis vartojamas medicinoje kaip antiseptikas.

Etilchloridas — C_2H_5Cl pasidaro veikiant alkoholį HCl, esant cinko chloridui (katalizatorius):

$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Tai yra bespalvės, lengvai suskystinamos dujos, vir. temp. 14°. Vartojamas kaip vietinis anestetikas ir ledo gamyboje.

Etilendichloridas — $C_2H_4Cl_2$ pasidaro jungiantis etilenui su chloru. Tai yra savotiško kvapo skystis, vir. temp. 84°.

Heksachloretanas — C_2Cl_6 pasidaro veikiant šviesai etilendichlorido mišinį su chloru:

$$C_2H_4Cl_2 + 4Cl_2 = C_2Cl_6 + 4HCl.$$

Tai yra kamfaro kvapo kristalai, lyd. temp. 187°. Chlorinamas heksachloretanas virsta anglies tetrachloridu:

$$C_2Cl_6 + Cl_2 = 2CCl_4.$$

Karbonilo chloridas (fosgenas) — $COCl_2$ pasidaro reaguojant CO su chloru, esant katalizatoriams (aktyvintos anglys):

$$CO + Cl_2 = COCl_2 + 26{,}2\ kkal.$$

Be katalizatorių ši reakcija vyksta tik virš 500° temp. Fosgenas yra bespalvės, aštraus kvapo, nuodingos, benzole ir toluole lengvai tirpios dujos; vir. temp. 8,2°, lyd. temp. — 126°, krit. temp. 182°, krit. spaud. 56 at, lyg. sv. (4°) 1,41. Vanduo skaido fosgeną žemoje temperatūroje tik iš lėto:

$$COCl_2 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2HCl.$$

Į $COCl_2$ reikia žiūrėti kaip į anglies rūgšties chloridą. Fosgenas lengvai reaguoja su organiniais junginiais, turinčiais hidroksilo grupių (ir su amidais), pasidarant anglies rūgšties esteriams. Dėl to fosgenas vartojamas įvairioms organinėms sintezėms. Pirmojo pasaulinio karo metu fosgenas buvo plačiai vartojamas karo ginklu.

Čia paliesti tik neorganinėje chemijoje vartojami svarbesnieji anglies junginiai su siera, cianu ir pan.

Anglies disulfidas — CS_2 gaunamas leidžiant sieros garus į įkaitintą anglį. Tai yra bespalvis, malonaus kvapo skystis; lyg. sv. 1,262, vir. temp. 46,2°, lyd. temp. — 111,6°. Paprastai jis turi nemalonų kvapą (nuo priemaišų). CS_2 yra nuodingas odai ir kvėpavimo organams. CS_2 garavimo šilima 6,35 kkal grammolekulei, jo garai lengvai užsidega:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2 + 258 \text{ kkal.}$$

CS_2 liepsna skleidžia daug fotochemiškų spindulių ir turi žemą temperatūrą, kurioje net popieris neanglėja. CS_2 yra endoterminis junginys; skylant jo garų grammolekulei atsipalaiduoja 15,4 kkal šilimos. Jisai iš lėto skyla nuo šviesos bei nuo tylių elektros išlydžių ir nusidažo geltonai. Vanduo skaido CS_2 virš 150° temp.:

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S.$$

Stiprūs oksidintojai ($KMnO_4$) išskiria iš jo palaidą sierą. SO_3 paverčia jį oksisulfidu, o degdamas Cl_2O atmosferoje virsta fosgenu:

$$CS_2 + 3SO_3 = COS + 4SO_2;$$
$$CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2.$$

CS_2 aukštoje temperatūroje lengvai pakeičia sierą į deguonį. Šildomas su H_2, ypač esant Pt arba MoS_2 (katalizatoriai), reaguoja taip:

$$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4.$$

CS_2 gali prijungti sierą ir virsti tiokarbonato ionu — CS_3^{--}. Konc. K_2S tirpalas plakamas su CS_2 duoda K_2CS_3, kurį veikiant HCl arba H_2SO_4, gaunama aliejaus pavidalo, tirpi, palaida H_2CS_3 rūgštis. Yra žinomos ir tokios anglies rūgštys, kuriose tik dalis deguonies pakeista siera, pvz. H_2COS_2; jos monoetilo esteris — $HC(OC_2H_5)S_2$ vadinamas ksantogeno rūgštimi. Pakeitus

vandenilį natriu, o alkoholinę liekaną — celiulioze, gaunamas celiuliozės ksantogenatas — $NaC(OC_6H_8O_8Na)S_2$. Tasai junginys yra svarbus tam tikros rūšies dirbtinio šilko gamyboje.

CS_2 turi didelį šviesos lūžimo koeficientą, labai priklausantį nuo temperatūros. Toji priklausomybė yra 20 kartų didesnė negu vandeniui. Šviesos lūžimo koef. (20° temp.) geltonajai Na linijai yra 1,6276.

CS_2 yra labai geras riebalų, vaško, dervų, kaučiuko, sieros, fosforo, jodo ir kitų medžiagų tirpiklis. Jisai minšta su alkoholiu, eteriu ir chloroformu bet kuriais santykiais. Vandeny mažai tetirpsta:

0°	20° temp.
0,26	0,1 g CS_2/100 g vandens.

Žemiau — 3° temp. gamina hidratą — $2CS_2 . H_2O$.

CS_2 plačiai vartojamas tirpikliu, ekstrahavimo reikalams ir kenkėjams naikinti. Tačiau didžiausi jo kiekiai sunaudojami vadinamajam viskoziniam šilkui gaminti. Tam tikslui medžio celiuliozė įmirkoma natrio šarmais ir veikiama CS_2. Pasidaręs tirpus celiuliozės ksantogenatas (viskozė) sudaro klampų tirpalą, kuris išspaudžiamas pro mažas skylutes plonų siūlelių pavidalu į H_2SO_4 parūgštintus druskų tirpalus. Rūgštis išskiria celiuliozę, turinčią šilkinių siūlų išvaizdą.

Karbonilo sulfidas — COS pasidaro leidžiant CO ir S garų mišinį pro įkaitintą vamzdį. Tai yra bespalvės, bekvapės, degios dujos; vir. temp. — 50,2°, lyd. temp. — 138°. COS gerai tirpsta CS_2, toluole ir alkoholyje, bet blogai — vandenyje. 1 tūris vandens (20° temp.) tirpina 0,55 tūrio COS. Vanduo iš lėto skaido COS, todėl drėgname ore jis kvepia sieros vandeniliu:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Kaitinamas COS skyla taip:

$$2COS = CO_2 + CS_2 \text{ arba}$$
$$2COS = 2CO + 2S.$$

Cianas (dicianas) — $(CN)_2$ yra bespalvės, degios, karčiųjų migdolų kvapo, nuodingos dujos; vir. temp. — 20,7°, lyd. temp. — 34,4°.

$(CN)_2$ gerai tirpsta vandenyje, alkoholyje ir eteryje. Vandens tirpale jisai skyla, duodamas įvairių produktų, kurių tarpe vyrauja oksalo rūgštis:

$$NC—CN + 4H_2O = HOOC—COOH + 2NH_3.$$

Cianas yra linkęs polimerintis ir virsti paracianu — ruda, vandenyje ir alkoholyje netirpia medžiaga. Kaitinamas be oro paracianas iki 860° temp. vėl virsta cianu.

$(CN)_2$ gaunamas šildant $Hg(CN)_2$ arba veikiant kalio cianidu vario sulfatą:

$$Hg(CN)_2 + 11\ kkal = Hg + (CN)_2;$$
$$Cu + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2 \rightarrow CuCN + (CN)_2.$$

CuCN nuosėdas veikiant $FeCl_3$ atpalaiduojamas visas cianas:

$$CuCN + Fe^{+++} + Cl^- \rightarrow CuCl + Fe^{++} + (CN)_2.$$

Ciano vandenilis — HCN yra bespalvis, judrus, karčiųjų migdolų kvapo, nuodingas (priešnuodis H_2O_2) skystis; lyg. sv. 0,697, vir. temp. 26,5°, lyd. temp. — 15°. Nedideli HCN kiekiai randami augaluose (migdolai, vyšnių kauliukai ir pan.). HCN yra ir anglies koksavimo dujose iki 0,3%.

HCN pasidaro tiesiai iš elementų virš 1800° temp. Jis gaunamas kaitinant NH_3 ir CO mišinį 500—700° temp. su katalizatoriais (Al_2O_3, CeO_2 ir kiti), oksidinant oro deguoniu (Pt tinklelis katalizatorius) CH_4 ir NH_3 mišinį arba lašinant pusiau praskiestą H_2SO_4 į kietą KCN:

$$NH_3 + CO = HCN + H_2O;$$
$$CH_4 + NH_3 + O_2 = HCN + 3H_2O + 115\ kkal.$$
$$KCN + H_2SO_4 = HCN + KHSO_4.$$

HCN maišosi su vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Vandens tirpale skyla į ionus:

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-; \qquad K = 4{,}8 \cdot 10^{-10}\ (18°).$$

Tuo būdu HCN yra labai silpna rūgštis. HCN vartojama kenkėjams naikinti ir organinėms sintezėms.

Cianidai. Šarminių, žemės šarminių metalų cianidai ir $Hg(CN)_2$ (išimtis) tirpsta vandenyje. Kitų metalų cianidai yra netirpūs. Cianidų tirpalai yra hidrolizinti, reaguoja šarmiškai ir kvepia HCN. Nors HCN ir yra labai silpna rūgštis, bet daugelis netirpių cianidų netirpsta ir prask. rūgštyse (pvz. AgCN). Ciano — CN^- ionai lengvai sudaro kompleksus, todėl netirpūs vandenyje cianidai tirpsta cianidų tirpaluose pasidarant kompleksiniams junginiams:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6];$$
$$Fe(CN)_3 + 3KCN = K_3[Fe(CN)_6].$$

Kompleksiniai cianidai vartojami reagentais, nes jie duoda netirpias druskas (kartais spalvotas) su sunkiųjų metalų ionais, pvz. Berlyno mėlis — $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_2]_3$.

Rodanas (dirodanas) $(CNS)_2$ pasidaro veikiant sidabro rodanidą bromo tirpalu anglies disulfide:

$$2AgCNS + 2Br = 2AgBr + (CNS)_2.$$

Tai yra gelsvi kristalai, patvarūs tik žemose temperatūrose, lyd. temp. apie — 2°. Patvaresnis jis yra alkoholio, eterio, CS_2 arba CCl_4 tirpaluose. Cheminiais savumais rodanas panašus jodui.

Rodano rūgštis — HCNS yra bespalvis, aliejaus išvaizdos, aštraus kvapo, nepatvarus skystis, lyd. temp. 5°. Ji patvari tik žemose temperatūrose ir tirpaluose (mažiau 5%). Skildama atpalaiduoja HCN ir kietą, geltoną izotiociano perrūgštę — $H_2C_2N_2S_3$. Rodano rūgštis minšta su vandeniu. Tai yra stipri, vienvandenilė rūgštis. Ji gaunama šildant Hg ar Pb rodanidą sieros vandenilio srovėje:

$$Pb(CNS)_2 + H_2S = PbS + 2HCNS.$$

Rodanidai pasidaro reaguojant cianidams su siera. Rodano jonas yra bespalvis. Dauguma rodanidų tirpsta vandenyje, netirpsta tik Ag, Hg, Cu ir Au rodanidai. Sunkiai tirpsta Pb rodanidas, bet jį skaido verdantis vanduo. Pusiau prask. H_2SO_4 skaido rodanidus:

$$M^ICNS + 2H_2SO_4 + H_2O = COS + NH_4 . H . SO_4 + M^IHSO_4.$$

Rodanidai vartojami dažymo pramonėje ir laboratorijose kaip reagentai ($AgCNS$ — baltas, netirpus, $Fe(CNS)_3$ — raudonas), ypač amonio ir kalio druskos.

Iš analizės. Palaida anglis lengvai pažįstama iš jos specifinių savumų. Junginiuose esanti anglis identifikuojama pavertus ją CO_2. Karbonatai, veikiant rūgštimis, atpalaiduoja CO_2, o kiti anglies junginiai, kaitinant su CuO, suoksidinami iki CO_2. CO_2 pažįstamas iš to, kad su $Ba(OH)_2$ tirpalu duoda baltas $BaCO_3$ nuosėdas:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Karbonatuose CO_2 kiekis nustatomas iš kaitinimo nuostolių:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Kartais karbonatai veikiami rūgštimis, o atsipalaidavęs CO_2 sugaunamas šarmų tirpale ir pasveriamas. Panašiu būdu nustatomas anglies kiekis ir kituose anglies junginiuose (kaitinant su CuO ir sugaudant CO_2).

Daugelis anglies junginių turi specifines kokybines reakcijas ir atskirus kiekybinius nustatymo metodus. CO reagentas yra $PdCl_2$, o kiekybiškai CO absorbuojamas CuCl tirpalu. Nesotieji angliavandeniliai absorbuojami rūkstančia H_2SO_4. Acetilenas duoda nuosėdas alkoholiniame $AgNO_3$ tirpale. Oksalo rūgštis nuspalvina rūgštų permanganato tirpalą. Tuo pačiu būdu oksalo rūgštis nustatoma kiekybiškai. Skruzdžių rūgštis redukuoja tauriųjų metalų druskas iki palaidų metalų. Acto rūgštis pažįstama iš kvapo.

Anglies junginiai pašalinami (suardomi) garinant su konc. H_2SO_4 arba su H_2SO_4 ir HNO_3 mišiniu.

3. SILICIS

Silicis randamas gamtoje tik junginiuose. Visi jo natūralūs junginiai yra kilę iš dioksido, kuris kvarco pavidalu įeina į granito ir kitų akmenų sudėtį. Akmenims suirus, pasidaro kvarco smėlys, kuris paupiuose, prie jūrų, o kartais ir giliai žemėje sudaro storus sluoksnius. Daugelis metalų gamtoje paplitę įvairių silikatų pavidalu. Silicis vaidina mineralinėje gamtoje tokį pat didelį vaidmenį, kaip anglis gyvojoje gamtoje.

Smėlys ir kiti silicio mineralai buvo vartojami jau ir žiloje senovėje. Palaidas silicis gautas 1822 m., redukuojant silicio tetrafluoridą metaliniu kaliu.

Gavimas. Silicis gaunamas redukuojant aukštoje temperatūroje silicio dioksidą arba silicio halogenidus magniu, aliuminiu ar anglimi. Gautas silicis įvairiai atrodo; tai priklauso nuo reakcijos vykdymo būdo. Seniau buvo manoma, kad tai yra atskiros silicio modifikacijos, o iš tikrųjų tai yra tik nevienodo stambumo

kristalų agregatai, turintieji skirtingą priemaišų kiekį. Grynas, palyginti, silicis gaunamas aliumotermiškai, redukuojant kalio silicio fluoridą:

$$3K_2SiF_6 + 4Al = 3Si + 2KAlF_4 + 2K_2AlF_5.$$

Techniškai silicis gaunamas redukuojant elektros krosnyje kvarcą anglimi. Čia pridedama ir geležies, kad pasigamintų ferosilicis. Techninis silicis turi apie 2—5% geležies.

Ferosilicis vartojamas geležies pramonėje, nes jisai sumažina anglies tirpumą geležyje. Be to, jisai vartojamas gaminant plieną, kaip pasidarančio geležies oksido reduktorius. Turtingi siliciu geležies lydiniai yra labai atsparūs rūgštims; todėl jie vartojami rūgščių gamybos pramonėje.

Savumai. Gryno silicio kristalai yra tamsiai pilkos spalvos, nepermatomi ir blizga. Jų kietumas yra 7, todėl jis rėžia stiklą. Silicis yra trapus; jo lyg. sv. 2,33, lyd. temp. 1413°. Stambesni silicio kristalai rūgštyse netirpsta. Aukštoje temperatūroje silicis jungiasi ne tik su deguoniu, bet ir su azotu ir net su vandeniliu. Jisai lydosi su daugeliu metalų ir kartais su jais gamina junginius, pvz. Mg_2Si. Skystame aliuminyje ir sidabre silicis gerai tirpsta ir aušant išsikristalina. Bet kurio pavidalo silicis lengvai reaguoja su šarminių metalų hidroksidais ir net su jų praskiestais tirpalais:

$$Si + 2OH^- + H_2O = SiO_3^{--} + 2H_2.$$

Silikato ionai gamina su vandeniu nedisocijuotą silicio rūgštį:

$$SiO_3^{--} + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2OH^-.$$

Atsipalaidavę hidroksilo ionai toliau tirpina silicį; tuo būdu maži šarmų kiekiai gali ištirpinti, t. y. paversti silicio rūgštimi daug silicio.

Silicio junginiai. Svarbiausi silicio junginiai yra silicio dioksidas ir silikatai. Kadangi silicio trauka į deguonį yra didelė, todėl beveik visi silicio junginiai lengvai virsta deguoniniais junginiais. Silicio junginiai su vandeniliu yra žymiai nepatvaresni už atitinkamus anglies junginius. Tatai priklauso ne tiek nuo mažos silicio traukos į vandenilį, kiek nuo jo didelės traukos į deguonį.

Dėl to silicio hidridai ir yra labai neatsparūs deguoniui. Silicio alkilai yra patvaresni negu jo hidridai. Ypatingai patvarus yra silicio karbidas. Silicio halogenidai yra, palyginti, patvarūs.

Silicio atomų sugebėjimas sudaryti grandines, lyginant su anglimi, yra nežymus, todėl aukštesnieji silicio vandeniliai lengvai skyla. Labai patvarus susigrupavimas yra $\equiv Si - O - Si \equiv$. Deguoniniai silicio junginiai linkę kondensuotis; tuo tenka aiškinti toksai silikatų gausumas.

Silicidais vadinami silicio junginiai su metalais. Aplamai jie yra panašūs į karbidus ir gimininigi intermetaliniams junginiams. Daugelis silicidų yra atsparūs vandeniui ir rūgštims. Žemės šarminių metalų ir ličio silicidus vanduo skaido. Kitų šarminių metalų silicidai yra iš viso nežinomi. Išeinant iš valentingumo sąvokos, daugelio silicidų sudėtis, kaip ir intermetaliniuose junginiuose, yra nesuprantama. Silicidai gaminami tiesiai iš elementų arba redukuojant silicio dioksidą atitinkamu metalų pertekliumi. Kai kurie silicidai (Mg_2Si) reaguodami su rūgštimis atpalaiduoja ne tik vandenilį, bet ir silanus.

Silicio vandeniliai, arba silanai. Dabartiniu metu silanai gaunami iš magnio silicido, kuris savo ruožtu gaunamas padegus magnio ir silicio dioksido mišinį:

$$4Mg + SiO_2 = 2MgO + Mg_2Si.$$

Magnio silicidas, veikiamas druskos rūgštimi, atpalaiduoja vandenilį ir savaime užsidegantį silanų mišinį.

Frakciniai destiliuojant, išskiriama visa eilė silanų; kai kurios jų konstantos patiekiamos 31-je lentelėje. Silanai, kaip ir boranai, oro deguonies atžvilgiu yra labai nepatvarūs; susisiekę su oru jie užsidega ir sprogsta.

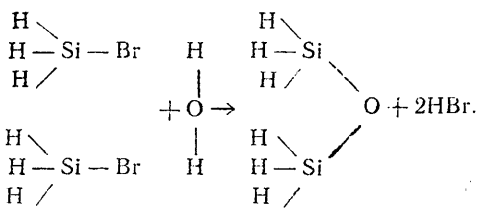
31 lent.

Formulė	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Vir. temp.	—112°	—15°	53°	apie 85°
Lyd. temp.	—184,7°	—132°	—117°	—93°
Dujų tankumas ($H_2 = 1$)	16,02 (19°)	31,7 (21°)	46,5 (24°)	61,0 (25°)
Lyg. sv. (suskystintų)	0,68 (—185°)	0,686 (—25°)	0,725 (0°)	0,79 (0°)

Polisilenas — $(SiH_2)X$ gaunamas skaidant kalcio silicidą alkoholiniu druskos rūgšties tirpalu. Tai yra ruda, kieta, ore užsideganti medžiaga. Vanduo jį skaido taip:

$$SiH_2 + 2H_2O = SiO_2 + 3H_2.$$

Siloksanai. Silanų halogeniniai derivatai veikiami vandeniu virsta savotiškais junginiais, kuriuose du silicio atomai sujungti deguoniu — Si—O—Si. Mono bromo silanas, reaguodamas su vandeniu, gamina disiloksaną:

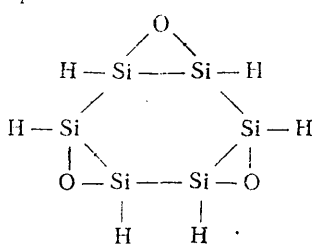


Disiloksanas yra bespalvės ir bekvapės dujos; lyd. temp. — 144°, vir. temp. — 15°. Ore neužsidega, bet rūksta atpalaiduodamas silicio dioksido dūmus.

Siloksenas. Veikiant $CaSi_2$ druskos rūgštimi pasidaro įdomus junginys $Si_6O_3H_6$; jisai ir vadinamas siloksenu:

$$3CaSi_2 + 6HCl + 3H_2O = Si_6O_3H_6 + 3CaCl_2 + 3H_2.$$

Tai yra kieta, skysčiuose netirpi, oro ir vandens atžvilgiu labai jautri medžiaga. Siloksenui yra priskiriama ši struktūra:



Chlorinamas siloksenas virsta heksachloro siloksenu — $Cl_3Si—O—SiCl_3$.

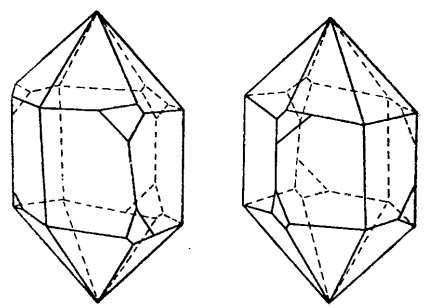
Silicio alkilai yra žymiai patvaresni negu silicio vandeniliai. Jų bendra formulė yra SiR_4 ir kai kada Si_2R_6. Čia R reiškia alkilą. Žinomi junginiai su alifatiniais ir su aromatiniais alkilais ir net mišrūs junginiai. Ore jie neužsidega, vanduo jų neskaido. Alifatiniai junginiai yra skysčiai, jie gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose. Aromatiniai junginiai yra kietos, dažniausiai gerai besikristalinančios medžiagos.

Silicio dioksidas. Normalus ir beveik vienintelis silicio oksidas yra SiO_2. Jo junginiai su šarminiais oksidais sudaro įvairius silikatus. Silicio junginių su vandeniu, t. y. silicio rūgščių žinoma

keletas. Tačiau silicio rūgštimi paprastai vadinama ne tik silicio rūgštis kaip cheminis individas, bet ir koloidinis, įvairius vandens kiekius turintis silicio dioksidas. Reikia pasakyti, kad ne visada aišku, ar turima reikalo su silicio rūgštimi ar tik su daugiau ar mažiau hidratuotu silicio dioksidu.

Silicio dioksidas randamas gamtoje trijose atmainose: kvarco, tridimito ir kristobalito.

Kvarcas yra žemiau 870° temp. patvari dioksido modifikacija. Jo kristalai yra heksagonalinės sistemos, ne retai esti gerai išsivystę ir gražūs. Kvarcas žinomas dviejose formose: kairysis ir dešinysis (*38* pav.). Tai priklauso nuo to ar poliarizuota šviesa poliarizacijos plokštumą suka kairėn ar dešinėn. Kvarco kristalai, priklausomai nuo jo spalvos, turi įvairius pavadinimus: skaidrus ir bespalvis — kalnų kristalas, violetinis — ametistas, geltonas — citrinas, juodas — morionas ir t. t. Kvarco spalva priklauso nuo priemaišų. Kai kurios kvarco atmainos vertinamos kaip brangakmeniai, pvz. ametistas. Kvarcas gamtoje yra labai paplitęs, jisai įeina į daugelio vulkaninių padermių sudėtį.



38 pav. Kairysis ir dešinysis kvarcas

Tridimitas yra 870—1470° temperatūrų tarpe patvari silicio dioksido modifikacija. Kambario temperatūroje tridimitas yra metastabilus. Tridimitas žinomas keliose formose, kurios gali virsti viena kita.

Kristobalitas virš 1470° temp. yra patvari silicio dioksido modifikacija, jo kristalai priklauso kubinei sistemai. Silicio dioksidas kristobalito pavidalo lydosi 1705° temp. Kvarcas lydosi 150° žemesnėje temperatūroje. Ataušusi, sulydyta masė esti amorfinė lyg stiklas. Tai yra taip pat metastabilė forma, kuri ilgai šildoma pamažu kristalinasi. Amorfinis silicio dioksidas pasidaro smulkių miltelių pavidalu, kaitinant išskirtus iš tirpalų dioksi-

do gelius. Amorfinis silicio dioksidas gamtoje randamas „infuzorinės žemės“ pavidalu. Tai yra likučiai kadaise gyvenusių infuzorijų kiautelių. Infuzorinė žemė kartais vadinama kizelguru. Kizelguras, įmirkytas nitro glicerinu, vadinamas dinamitu.

Gamtoje randamas silicio dioksidas kompaktinio kserogelio pavidalo vadinamas o p a l u. Gražus opalas vertinamas kaip brangakmenis. Ilgainiui opalas netenka vandens; toksai pasenęs opalas vadinamas c h a l c e d o n u. Įvairios chalcedono rūšys turi atskirus pavadinimus, pvz. a g a t a s, o n i k s a s, t i t n a g a s ir kitos. Kai kurios chalcedono rūšys vertinamos kaip brangakmeniai. Titnagas senovėje buvo naudojamas ugniai įskelti. Dabar titnagas vartojamas rutuliniuose malūnuose. Visų tų mineralų spalvos priklauso nuo ištirpusių juose priemaišų, pvz. titnagas yra juodas nuo esančios jame anglies.

Visos silicio dioksido atmainos šildomos autoklave 400—500° temperatūroje per ilgesnį laiką virsta kvarcu.

Silicio dioksidas cheminiu atžvilgiu yra labai atspari medžiaga. Ją tirpina tik fluoro vandenilio rūgštis, paversdama silicio tetrafluoridu. Silicio dioksidas vandenyje netirpsta. Lydomas su šarmais jis lengvai virsta silikatais; visai panašiai veikia ir šarminių metalų karbonatai:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O.$$
$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O;$$

Amorfinis silicio dioksidas, virinamas šarminių metalų hidroksidų arba karbonatų tirpale, taip pat virsta atitinkamo metalo tirpiu silikatu. Silicio dioksidas kvarco smėlio pavidale yra labai plačiai vartojamas. Statyboje jis maišomas į kalkes ir cementą, grynas vartojamas stiklui ir porcelianui gaminti. Iš jo daromi kvarciniai indai, kurie dėl mažo skėtimosi koeficiento lengvai išlaiko staigius temperatūros pasikeitimus. Kalnų kristalų atmainos pritaikomos optikoje.

Kvarco stiklas gaunamas kaitinant kvarcą iki suminkštėjant. 1500° temp. gaunamas nepermatomas kvarco stiklas, kuris aukštesnėse temperatūrose tampa skaidrus, lyg. sv. 2,2; minkštėjimo temp. apie 1500°. Kvarco stiklas ilgai kaitinamas 1200° temp. ima kristalintis. Dėl mažo plėtimosi koeficiento (mažiau vienos

milijoninės 1°) kvarco stiklas netrūksta nuo staigių temp. atmainų. Jisai neturi šarmų (kaip paprastas stiklas), nebijo rūgščių (išskiriant HF), bet neatsparus šarmams. Jis praleidžia ne tik matomuosius, bet ir ultravioletinius ir infraraudonuosius spindulius. Iš kvarco stiklo daromi įvairūs laboratoriniai indai ir aparatų dalys.

Silicio monoksidas — **SiO** gaunamas kaitinant kvarco ir anglies mišinį elektros krosnyje:

$$SiO_2 + C = SiO + CO.$$

Tai yra rudi milteliai, vartojami kaip mineralinis dažas; jų lyg. sv. 2,2.

Silicio rūgštis — $SiO_2 . nH_2O$. Parūgštinus silikatų tirpalus visada išstumiama silicio rūgštis, bet dažniausiai ji iš tirpalo išsiskiria ne tuojau. Tai atsitinka dėl to, kad silicio rūgštis gali egzistuoti tirpiame monomolekuliniame pavidale ir tik per tam tikrą laiką jos molekulės, netekusios vandens, kondensuojasi į didesnius, netirpius agregatus ir išsiskiria iš tirpalo. Silicio rūgštis, būdama netirpiame pavidale, taip pat gali neišsiskirti iš tirpalo, nes ji linkusi sudaryti koloidinius tirpalus. Silicio rūgšties koloidiniai tirpalai yra patvarūs ne tik neutraliuose, bet taip pat rūgščiuose ir net silpnai šarminiuose tirpaluose. Nuo elektrolitų koloidinė silicio rūgštis taip pat ne visada išsiskiria. Jei tik tirpalas pakankamai koncentruotas, tai silicio rūgštis kartu su visu tirpalo vandeniu sustingsta. Koncentruoti silicio rūgšties zoliai ir be elektrolitų gali sustingti ir virsti geliais. Daug vandens turintieji silicio rūgšties geliai yra permatomi, minkšti ir elastingi. Toksai laikomas ore arba džiovinamas gelis netenka vandens, susitraukia ir virsta baltu kserogeliu, pasižyminčiu nepaprasta adsorbcijos galia. Jisai rado platų pritaikymą dujų ir skysčių valymui ir kaip katalizatorius. Medicinoje vartojami jo mišiniai su įvairiais vaistais.

Silikatai. Lydant silicio dioksidą su šarmais, šarminiais oksidais arba lakių rūgščių druskomis, pasidaro silikatai. Paprasčiausi silikatai tai yra meta ir orto druskos, pasidarančios, sakysime, pagal schemą:

$$SiO_2 + M_2^{I}O = M_2^{I}SiO_3;$$
$$SiO_2 + 2M_2^{I}O = M_4^{I}SiO_4.$$

Yra žinoma ir kitokios sudėties silikatų, vadinamųjų polijunginių. Polisilikatais vadinami junginiai, kuriuose vienam M_2^IO tenka 3,4 ir daugiau SiO_2 molekulių. Jie vadinami tri, tetra ir t. t. silikatais. Nepaisant natūralių silikatų sudėties įvairumo, tikrai yra žinomos tik dvi palaidos silicio rūgštys: metasilicio ir disilicio rūgštys.

Silicio rūgštis yra labai silpna; vandenyje ji netirpsta; iš tirpių silikatų ją išstumia silpniausios rūgštys. Tik šarminių metalų silikatai tirpsta vandenyje. Kai kuriuos vandenyje netirpius silikatus stipriosios rūgštys ardo, tačiau daugelis natūralių silikatų yra stipriosioms rūgštims atsparūs. Fluoro vandenilio rūgštis ardo visus be išimties silikatus. Tai yra todėl, kad silicis turi didelę trauką į fluorą ir gamina lakų tetrafluoridą. Visi silikatai lydomi su šarminių metalų karbonatais (ir hidroksidais) taip pat skyla:

$$MgSiO_3 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SiO_3;$$
$$KAlSi_3O_8 + 3Na_2CO_3 = 3Na_2SiO_3 + KAlO_2 + 3CO_2.$$

Šarminių metalų silikatų vandeniniai tirpalai dėl stiprios hidrolizės rodo šarminę reakciją.

Gamtoje randamų silikatų nepaprastas gausumas vertė susidomėti jų struktūra. Silikatų struktūra tiriama rentgenografiškai. Iš tų darbų paaiškėjo, kad visi kristaliniai silikatai turi koordinacijos gardeles, kurios sudarytos taip, kad daugumoje atvejų deguonies atomai stovi aplink Si joną tetraedro kampuose. Kai kurie deguonies atomai yra bendri dviem keturvalenčio silicio ionams. Taip rūšiuojant silikatus sudaromos kelios jų grupės. Silikatų struktūra sugeba paaiškinti daugelį cheminių silikatų savumų.

Pagaminti netirpūs silikatai sunkiai kristalinasi. Aušinant jų lydinius, gaunama į stiklą panaši masė. Tačiau $BaSiO_3$, $CaSiO_3$ ir Li_2SiO_3 kristalinasi gana lengvai.

Natūralių silikatų klasifikacija yra labai sunki, nes silikatai gamina daug izomorfinių mišinių, kuriuose vienas metalas pamažu pakeičia kitą, pvz. Al pakeičiamas Fe(III) arba Ca pakeičiamas Fe(II). Be to, sutinkami ir įvairiausi silikatų mišiniai. Pa-

vadinimų gausumas silikatų chemijoje gąsdina ne vieną pradedantį tos srities specialistą.

Aliumosilikatai. Dauguma silikatų greta natrio, kalio ir kalcio (šarmai) turi ir aliuminio. Tie silikatai klasifikuojami pagal Al ir Si atomų santykį:

Trisilikatai (pvz. $KAlSi_3O_8$), Al : Si 1 : 3;
Disilikatai (pvz. $KAlSi_2O_6$), Al : Si 1 : 2;
Monosilikatai (pvz. $KAlSiO_4$), Al : Si 1 : 1.

Trisilikatai yra daugiausia paplitę. Daug jų randama giliau esančiose vulkaninėse padermėse. Lavoje randamas kalis yra disilikato, o natris — monosilikato pavidalo.

Geležies-magnio silikatai sudaro antrą svarbią silikatų grupę. Tos grupės svarbiausias atstovas yra diopsidas — $MgCa(SiO_3)_2$ (palygink dolomitą — $MgCa(CO_3)_2$).

Trečiąją silikatų grupę sudaro vadinamieji baziniai silikatai, kuriuose esanti hidroksilo grupė esti iš dalies pakeista fluoru.

Silikatų irimas. Be silikatų, randamų vulkaninėse padermėse (pirminių), yra žinoma daug silikatų (antrinių), pasidariusių skylant pirminiams junginiams. Kadangi silikatai yra silpnos silicio rūgšties druskos, tai oro anglies dioksidas ir vanduo gali juos iš lėto skaidyti, pvz.:

$$2Mg_2SiO_4 + CO_2 + 2H_2O = MgCO_3 + H_4Mg_3Si_2O_9;$$
olivinas — serpentinas

$$4MgSiO_3 + CO_2 + H_2O = MgCO_3 + H_2Mg_3Si_4O_{12};$$
augitas — talkas

$$3KAlSi_3O_8 + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 6SiO_2 + KH_2Al_3Si_3O_{12};$$
lauko špatas — žėrutis

$$2KAlSi_3O_8 + CO_2 + 2H_2O = K_2CO_3 + 4SiO_2 + H_4Al_2Si_2O_9.$$
kaolinas

Skystas stiklas yra natrio arba kalio silikatas. Jisai gaunamas sulydžius natrio arba kalio karbonatą su kvarco smėliu. Nuo pasitaikančių geležies junginių priemaišų gaunama žalsvos spalvos stiklo išvaizdos kieta masė, kuri ištirpinama vandenyje (žr.

natrio silikatą). Tasai tirpalas yra susilydžiusio stiklo išvaizdos, ir todėl vadinamas skystu stiklu. Jisai vartojamas popieriui impregnuoti ir klijuoti, šilkui sunkinti, klijams ir kitų įvairioms rūšims gaminti, kiaušiniams konservuoti ir medžiui padengti, norint jį apsaugoti nuo ugnies. Sausam pavidale jisai maišomas į muilą. Skystas stiklas nėra patvarus, jisai pamažu išskiria silicio rūgštį, o kartais staiga sustingsta į želatinai panašią masę.

Stiklas. Stiklu, to žodžio pilna prasme, vadiname visus sustingusius, amorfinius, skaidrius lydinius. Stiklas yra įvairių silikatų mišinys; daugiausia tai yra natrio, kalio ir kalcio silikatai. Paprastasis stiklas turi artimą $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ formulei sudėtį. Stiklo atsparumas smarkiai padidėja, jei natris pakeičiamas kaliu. Iš dalies pakeitus kalcį švinu, gaunamas stiklas su dar didesniu šviesos lūžimo koeficientu. Toksai stiklas gražiai atrodo ir vartojamas prabangos indams ir papuošalams gaminti. Tai yra vadinamas k r i š t o l a s. Kai kurios to stiklo rūšys vartojamos optikoje; be to, dėl didelio šviesos lūžimo koeficiento jis vartojamas deimantui imituoti. Jisai yra, palyginti, minkštas, todėl greitai netenka būdingo blizgesio.

Pridėjus į stiklą kai kurių metalų oksidų, gaunamas spalvotas stiklas, pvz. kobalto oksidas gamina mėlyną, chromo arba vario (II) — žalią stiklą. Dideli geležies oksido kiekiai gamina tamsų stiklą, mažesni — paprastą, nešvariai žalios spalvos bonkų stiklą. Geležies oksido įtaką stiklui panaikina mangano dioksidas, kuris neretai ir vartojamas stiklo pramonėje. Kai kuriose stiklo rūšyse esti aliuminio ir boro oksidų; jų pvz. yra „jenos“ ir „pyrekso“ stikle. Tie oksidai pakelia stiklo lydymosi temperatūrą, sumažina jo skėtimosi koeficientą ir padidina atsparumą chemikalams.

Stiklas gaminamas lydant silicio dioksidą su kalcio karbonatu ir bevandene soda. Vietoje sodos galima imti natrio sulfato ir anglies mišinį. Gaminant kalio stiklą, sodos vietoje imama kalio karbonatas, o švino stiklui, vietoje kalcio karbonato — švino oksidas. Stiklo savumai labai smarkiai priklauso nuo sudedamųjų dalių ir nuo jų tarpusavių kiekių santykių. Aplamai, juo stikle daugiau silicio oksido, juo jisai sunkiau lydosi ir juo jis atsparesnis chemikalams; atvirkščiai, juo daugiau metalų oksidų, juo žemesnė lydymosi temperatūra ir mažesnis atsparumas. Stiklai turintieji daug šarminių metalų

šiek tiek tirpsta net vandenyje. Vartotas stiklas visada yra atsparesnis negu naujas. Svarbus stiklo savumas yra tas, kad jisai kaitinamas suminkštėja ir tik po to susilydo; iš suminkštėjusio stiklo pučiami įvairiausių formų indai. Įkaitintą paprastą stiklą reikia labai pamažu ataušinti, kad dėl atsiradusių įtempimų stiklas netrūktų. Tačiau yra žinomos ir tokios stiklo rūšys, kurios greitai ataušintos tampa mažiau jautrios staigiems temperatūros pasikeitimams.

Stiklas „verdamas" puoduose arba tam tikrose voniose. Puodų didumas esti labai įvairus; jie statomi krosnyje, kaitinamoje generatorinėmis dujomis. Tokiu pat būdu kaitinamos ir stiklui virti vonios. Stiklui virti sudarytas mišinys pradžioje kaitinamas puoduose nelabai aukštoje temperatūroje, kad atsipalaiduotų dujos (anglies dioksidas). Po to kaitinama tiek, kad masė taptų visiškai skysta ir kad dujų burbuliukai pilnai pasišalintų. Tuomet stiklo temperatūra pažeminama ir sutirštėjęs stiklas formuojamas arba pučiamas. Verdant stiklą vonioje, vienan jos galan visą laiką dedamas reikalingas mišinys, kuris lydosi ir slenka į kitą vonios galą, kuriame visą laiką imamas „išvirtas" stiklas. Įvairiose vonios vietose yra skirtingos temperatūros. Vienu ar kitu būdu pagaminti stiklo gaminiai iš lėto ataušinami tam tikrose krosnyse. Greitai ataušęs stiklas yra trapus (dėl susidariusių įtempimų).

Glazūros ir emalės. Glazūra vadinamas stiklo sluoksnis arba stiklo plėvelė sulydyta sunkiai lydomo daikto paviršiuje. Drumstos arba nepermatomos glazūros vadinamos emalėmis. Daugiausia emalių suvartojama geležies dirbiniams padengti. Emaliuojamas daiktas gerai nuvalomas, ištepamas atitinkamo smulkaus stiklo ir vandens košele, kuri išdžiovinama ir sulydoma. Emalės padaromos drumstos, pridėjus alavo dioksido — SnO_2.

Porcelianas buvo žinomas Kinijoje jau senų senovėje. Europoje pradėtas gaminti nuo 1710 m. Jisai gaminamas kaitinant plastinę masę padarytą iš kaolino (50%), susmulkinto lauko špato (25%) ir kvarco (25%) su trupučiu vandens. Kaitinamas (išdegant) porcelianas sukepa ir nepraleidžia vandens, savo formą išlaiko, tik jo tūris sumažėja. Deginimo metu kaolinas netenka vandens ir suskyla į SiO_2 ir Al_2O_3, o tie oksidai ištirpsta suminkštėjusiame lauko špate. Paprastai porcelianas degamas du kartu: 900° ir 1450° temp. Po pirmo degimo porcelianas paneriamas į skystą glazūrą, sudarytą iš kaolino ir lauko špato vandeningos suspensijos; jai išdžiūvus degama antru kartu. Kartais degama dar ir trečią kartą, ypač norint porcelianą nudažyti. Porcelianas dažomas ištrintu terpentino aliejuje smulkiu, spalvotu stiklu.

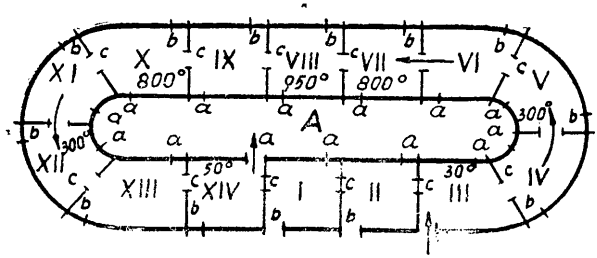
Iš porceliano gaminami kasdieninio vartojimo indai, įvairūs meniški dirbiniai, laboratoriniai indai ir izoliatoriai.

Fajansas išdegamas žemesnėje temperatūroje, kurioje kaitinamos medžiagos nesukepa, todėl jisai yra pilkos spalvos ir šiek tiek praleidžia vandenį. Indai gaminami tik iš glazūruoto fajanso.

Paprastieji puodai gaminami iš paprasto molio ir glazūruojami spalvotomis, o kartais ir bespalvėmis glazūromis tik tam, kad nepraleistų vandens. Jie išdegami lygiai taip pat kaip porcelianiniai dirbiniai, tik žemesnėje temperatūroje.

Plytų ir čerpių formavimui vartojamas smėlio turintis molis. Tai yra šiek tiek koringa medžiaga, nes išdegama, palyginti, žemoje temperatūroje. Aukštoje temperatūroje išdegtos plytos atrodo sukepusios, tuomet jos vadinamos k l i n k e r i u.

M o l i o d i r b i n i a i degami nuolatinio veikimo (Hofmano) krosnyje schemiškai pavaizduotoje *39* pav. Krosnis susideda iš 14—15 kamerų, sujungtų su kanalu *A*, vedančiu į kaminą už-



39 pav. Hofmano krosnis

mūrijamais praėjimais *a*. Kamerų durys *b* taip pat užmūrijamos. Kameros sujungtos angomis *c*, užklijuojamomis storu popieriumi. Kamerų viršuje yra uždengiamos skylės kurui įdėti. Degimas vyksta 2—3 kamerose ir slenka iešmelių rodoma kryptimi. Pvz., *II* kamera iškraunama, o *I* prikraunama, paliekant vietos kurui įdėti. Anksčiau prikrautos *XIV* kameros sujungimas su kaminu išgriaunamas, įėjimas užmūrijamas, o popierinė pertvara su *XIII* kamera praduriama. Degimas vyksta *VIII* ir *IX* kamerose. Oras eina iešmelių rodoma kryptimi. Šaltas oras patekęs į *III*

kamerą ir, eidamas iki *VII* kameros, ataušina įkaitusius dirbinius, o patsai įkaitęs patenka į *VIII* ir *IX* kameras. Karšti degimo produktai, eidami nuo *X* iki *XIV* kameros, įkaitina, įšildo ir išdžiovina pakrautus gaminius ir ataušę patenka į kaminą. Po tam tikro laiko kuras dedamas į *X* kamerą, *XIV* kamera atjungiama nuo kamino ir sujungiama su jau pakrauta *I* kamera, kurios išėjimas *b* užmūrijamas, o *a* išgriaunamas. Tuomet iškraunama *III*, o pakraunama *II* kamera ir t. t.

Ugniai atsparios medžiagos turi išlaikyti nemažesnę 1600° temp. Tokia paprasčiausia medžiaga yra šamotas, gaminamas išdegant aukštoje temperatūroje tam tikrų rūšių molio mišinius. Šamotą sudaro 42—45% Al_2O_3 ir 50—54% SiO_2. Ugniai atsparių šamoto rūšių dabar vartojama labai daug.

Iš ugniai atsparių, neturinčių silicio, medžiagų šia proga reikia paminėti Al_2O_3, MgO ir CaO. Tos medžiagos gaunamos kaitinant boksitą, magnezitą ir dolomitą. Aukščiausią temperatūrą išlaiko nuo oro deguonies izoliuotas grafitas.

Permutitai. Sulydžius kvarcą, kaoliną ir sodą (santykis 1 : 2 : : 4) gaunama stiklo išvaizdos masė, kurią susmulkinus ir apipylus vandeniu, pasidaro gelsva koringa medžiaga. Toji medžiaga esantį jos sudėtyje natrį pakeičia kitais metalais. Permutitas, įdėtas į kalcio arba magnio druskų tirpalą, suima kalcį ir magnį ir atiduoda tirpalui ekvivalentingą natrio ionų kiekį. Tasai permutito savumas panaudojamas skalbimui, dažymui ir garo katiluose vartojamo vandens kietumui sumažinti.

Jei pro permutitą, prisotintą kalciu ar magniu, filtruoti natrio chlorido tirpalą, tai vyksta atvirkščias procesas, atseit, natris išstumia iš permutito kalcį ir magnį. Tuo būdu permutitas regeneruojamas ir jisai vėl tinka vandens kietumui sumažinti. Tatai galima kartoti kiek norint kartų. Gamtoje randami ceolitai turi taip pat permutitų savumų. Tam tikrose sąlygose permutitai gali pakeisti ir kitokius metalų ionus.

Ultramarinas yra mineralinis, natūralus dažas. Gamtoje jisai randamas mineralo lazurito pavidalu. Dėl gražios spalvos jisai net dabar tebevertinamas kaip brangakmenis. Dirbtinis ultramarinas gaunamas sulydžius bevandenį natrio karbonatą su

moliu ir siera. Dirbtinio ultramarino spalva priklauso nuo jo gaminimo būdo. Daugiausiai žinomas yra mėlynos spalvos ultramarinas. Tai yra svarbiausias mineralinis dažas. Violetinis ir raudonasis ultramarinas nors ir rečiau, bet taip pat yra vartojami.

Daug mėlynojo ultramarino suvartojama įvairioms popieriaus ir apmušalų rūšims dažyti. Ultramarino savumas paversti gelsvą atspalvį baltu plačiai naudojamas popieriui, cukrui, krakmolui, baltiniams ir kitoms medžiagoms balinti. Geras ultramarinas oro, šviesos ir muilo atžvilgiu yra visiškai patvarus, jisai netirpsta nė viename tirpiklyje, tačiau rūgštvs, net ir praskiestos, jį veikia. Veikiamas rūgščių jisai atpalaiduoja sieros vandenilį ir netenka spalvos. Praskiesti šarmų tirpalai kambario temperatūroje ultramarino neveikia.

Ultramarino sudėtis atitinka maždaug $Na_8Al_6Si_6O_{24}S$ $(^{2-4})$ formulę. Kaitinant izoliuotus nuo oro kaoliną, natrio karbonatą ir sierą, gaunamas balTas ultramarinas, kuris, pakaitintas ore, pasidaro žalias, o dar kartą pakaitintas virsta mėlynu. Šildant ilgesnį laiką mėlynąjį ultramariną, turintį daugiau silicio su amonio chloridu arba kalio chloratu ir druskos rūgštimi, gaunamas violetinis ultramarinas; šis šildomas oro srovėje virsta raudonu. Ultramarine esantį natrį galima pakeisti kitais metalais ir gauti įvairių spalvų ultramarinų.

Silicio halogenidai gaminami tiesiai iš elementų. Aplamai, jie yra patvarūs, bet vanduo juos hidrolizina. Jų patvarumas mažėja nuo fluorido link jodido. Fluoridai lengvai prijungia fluoro ionus ir sudaro kompleksus; ypatingai lengvai pasidaro kompleksiniai heksafluorido ionai:

$$SiF_4 + 2F^- = SiF_6^{--}.$$

Kiti silicio halogenidai halogeno ionų neprijungia ir kompleksų nesudaro. Į silicio halogenidus galima žiūrėti kaip į silanų halogenų derivatus, nes žinomi ir tokie halogenidai, kuriuose silicio atomai sudaro grandines kaip silanuose. Svarbiausių halogenidų kai kurių savumų rodikliai patiekti 32-je lentelėje.

Silicio tetrafluoridas — SiF_4 gaunamas šildant kalcio fluorido ir kvarco smėlio mišinį su sieros rūgštimi. Pirma pasidaro fluoro

vandenilis, kuris reaguodamas su silicio dioksidu pagamina tetrafluoridą:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF;$$
$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Silicio fluoridas yra nemalonaus kvapo, bespalvės, ore rūkstančios dujos. Vanduo hidrolizina silicio fluoridą, o pasidaręs fluoro vandenilis jungiasi su nesuskilusiomis fluorido molekulėmis ir gamina silicio fluoro vandenilio rūgštį — H_2SiF_6. Silicio fluoridas prijungia kai kurias medžiagas, pvz. amoniaką ($SiF_4 . 2NH_3$).

32 lent.

Junginys	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiJ_4
Lyd. temp.	—	—70°	5,2°	123,8°
Vir. temp.	subl. —95°	57,5°	152,8°	290°
Su šaltu H_2O duoda	H_2SiO_3 ir H_2SiF_6	H_2SiO_3 ir HCl	H_2SiO_3 ir HBr	H_2SiO_3 ir HJ

Junginys	Si_2F_6	Si_2Cl_6	Si_2Br_6	Si_2J_6	Si_3Cl_8
Lyd. temp.	—18,7°	2,5°	—	250°	—67°
Vir. temp.	—19,1°	147°	240°	—	215°
Su šaltu H_2O duoda	$H_2Si_2O_4$, HF, H_2SiO_3, H_2SiF_6 ir H_2	$H_2Si_2O_4$ ir HCl	$H_2Si_2O_4$ ir HBr	$H_2Si_2O_4$ ir HJ	H_4Si ir HCl

Silicio fluoro vandenilio rūgštis — H_2SiF_6 pasidaro veikiant silicio fluoridą fluoro vandeniliu:

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6.$$

Jos vandeniniai tirpalai gaunami leidžiant fluorido dujas į vandenį ir nufiltruojant silicio dioksido gelį:

$$3SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2SiF_6.$$

Jos vandeniniai tirpalai stiklo neėda. Iš koncentruotų tirpalų ji kristalinasi su dviem molekulėm vandens. Net labai praskiesti jos tirpalai turi dezinfekuojamų savybių, todėl ji ir vartojama kaip

dezinfektorius, ypač alaus daryklose. Pati rūgštis yra dvivandenilė, vidutinio stiprumo. Su kai kuriais šarmais ji gamina ir kitokio tipo druskas, pvz. $(NH_4)_3SiF_7$. Normalios kalio, natrio ir bario druskos mažai tetirpsta vandenyje, kitų metalų druskos dažniausiai gerai tirpsta.

Silicio tetrachloridas — $SiCl_4$ gaunamas kaitinant silicį arba silicio dioksido ir anglies mišinį chloro srovėje:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + CO.$$

Tai yra judrus, bespalvis, ore rūkstąs skystis, lyg. sv. 1,49. Rūką gamina hidrolizės metu pasidarantis silicio dioksidas:

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl.$$

Dėl to savumo jisai pritaikomas dūminėms uždangoms sudaryti. Silicio chloridas lengvai reaguoja su kai kurių metalų oksidais ir pakeičia chlorą deguoniu:

$$3SiCl_4 + 2Al_2O_3 = 3SiO_2 + 4AlCl_3.$$

Leidžiant silicio chlorido garų ir oro mišinį per įkaitintą vamzdį, gaunami įvairūs oksichloridai, pvz. Si_2OCl_6, SiO_4Cl_8.

Silicio chloroformas — $SiHCl_3$ pasidaro veikiant silicį arba silicidus HCl dujomis:

$$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2.$$

Tai yra patvarus skystis, vir. temp. 33°, lyd. temp. —134°. Oksidinamas deguoniu silicio chloroformas duoda mišinį tokio tipo junginių:

$$Cl_3Si—O—SiCl_3$$
$$Cl_3Si—O—SiCl_2—O—SiCl_3$$
$$Cl_3Si—O—SiCl_2—O—SiCl_2—O—SiCl_3 \text{ ir t. t.}$$

Silicio sulfidas — SiS_2 gaunamas lydant silicį su siera. Tai yra bespalviai, blizgantieji kristalai, patvarūs ore. Vanduo skaido jį į silicio dioksidą ir sieros vandenilį. Silicio sulfidas su šarminių metalų sulfidais gamina tiosilikatus — M_2SiS_3.

Iš analizės. Visi silicio junginiai, lydant su kalio ir natrio karbonatais, suardomi ir paverčiami silikatais. Veikiant rūgštimi sulydytą masę, išskiriamas hidratuotas silicio dioksido gelis. Iš to gelio ir silicis pažįstamas.

Kiekybiškai nustatant silicį, išskirtas gelis iškaitinamas ir pasveriamas silicio dioksido pavidalo.

4. GERMANIS

Germanis yra vienas iš trijų elementų, kurių savumus nusakė Mendeliejevas 1871 m. Mendeliejevo pavadintas ekasilicis pasirodė 1886 m. atrastu germaniu. Germanis sudaro apie 10^{-4}% žemės plutos, jo mineralai yra labai reti. Žinomi tik keli germanio mineralai, pvz. argiroditas — $4Ag_2S \cdot GeS_2$ ir germanitas — $6CuS \cdot GeS_2$.

Germanis randamas nedideliais kiekiais cinko mineraluose, ypač sulfiduose, be to, jisai pasitaiko rusvųjų anglių pelenuose, mineraliniuose vandenyse ir meteorituose.

Gavimas ir vartojimas. Svarbiausias germaniui gauti mineralas yra argiroditas. Mineralas tirpinamas druskos rūgštyje; pasidaręs germanio tetrachloridas nedestiliuojamas HCl arba chloro srovėje. Iš cinko mineralų germanis gaunamas kaip pašalinis produktas GeO_2 pavidalu. Germanio dioksidas redukuojamas vandeniliu, anglimi arba magniu.

Germanis vartojamas radio technikoje, medicinoje ir optikoje. Germanio stiklas turi didelį šviesos lūžimo koeficientą.

Savumai. Germanis yra pilkai baltas, blizgantis ir labai trapus metalas. Jis lengvai lydosi su kitais metalais. Platinos lydinys su germaniu yra trapus ir lydosi žemoje temperatūroje. Kompaktinis germanis ore nesikeičia net šildomas. Kaitinami ore germanio milteliai virsta GeO_2. Deguonies atmosferoje Ge oksidacija prasideda 714° temperatūroje. Jis lengvai reaguoja su fluoru ir chloru ($GeCl_4$), aukštesnėje temperatūroje reaguoja ir su sieros garais (GeS). Druskos rūgštis ir prask. sieros rūgštis germanio neveikia. Konc. sieros rūgštis paverčia germanį sulfatu, o pati rūgštis redukuojasi iki sieros vandenilio. Azoto rūgštis duoda germanio dioksidą. Šarmų tirpalai beveik neveikia germanio, bet lydant su KOH ar NaOH jis ištirpsta. Germanis lengvai tirpsta HCl ir HNO_3 mišinyje ir šarminiuose H_2O_2 tirpaluose.

Germanio junginiai. Germanis savo junginiuose esti teigiamas 2 ir 4-valentis. Dvivalenčio germanio junginiai yra nepatvarūs — jie lengvai virsta 4-valenčio Ge junginiais. Dvivalentis Ge yra stiprus reduktorius, stipresnis už Sn^{++}. Aplamai, Ge^{++} junginiai

yra panašūs į Sn^{++} junginius. 4-valenčio Ge junginiai yra būdingi germaniui; jie yra skaitlingesni, patvaresni ir geriau ištirti negu 2-valenčio germanio junginiai. Ge^{++++} šarmingumas yra labai mažas, todėl 4-valentis germanis dažnai sutinkamas GeO_3^{--} ir GeO_4^{----} anionų pavidalo.

Germanio hidridai. Germanis yra linkęs sudaryti junginius su vandeniliu; tuo jisai panašus į anglį ir silicį. Žinomi germanio hidridai — GeH, GeH_4, Ge_2H_6 ir Ge_3H_8 yra nepatvarūs. Jie gaunami veikiant cinku arba natrio amalgama germanio junginių tirpalus, parūgštintus H_2SO_4. GeH yra kietas, GeH_4 — dujos, Ge_2H_6 ir Ge_3H_8 — skysčiai.

Germanio oksidai. GeO pasidaro, atsargiai redukuojant germanio dioksidą magniu, palaidu germaniu arba kaitinant CO srovėje:

$$GeO_2 + Ge = 2GeO;$$
$$GeO_2 + CO = GeO + CO_2.$$

Tai yra juodi, kristaliniai, ore gana patvarūs milteliai. Jo rūgštiniai savumai yra stipresni negu šarminiai, todėl su halogenų vandeniliais jis lengvai duoda dihalogenidus.

Germanio dioksidas pasidaro kaitinant germanį arba jo sulfidus ore, arba veikiant azoto rūgštimi bei hidrolizinant Ge(IV) druskas:

$$Ge + O_2 = GeO_2;$$
$$Ge + 4HNO_3 = GeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O;$$
$$GeS_2 + 16HNO_3 = GeO_2 + 2H_2SO_4 + 16NO_2 + 6H_2O;$$
$$GeCl_4 + 2H_2O = GeO_2 + 4HCl.$$

Tai yra balti, kristaliniai milteliai; lyg. sv. 4,703, lyd. temp. 1100°. Jis šiek tiek tirpsta vandenyje:

20°	100° temp.
0,41	1,05 g GeO_2/100 g vandens.

Tirpalas turi rūgščią reakciją. Germanio dioksidas sunkiai tirpsta rūgštyse.

Germanatai. Tirpdamas šarmuose GeO_2 virsta GeO_3^{--} ir GeO_4^{----}. Žinomi meta- ir ortogermanatai, pvz. Li_2GeO_3, Li_4GeO_4, $Na_2GeO_3 . 7H_2O$, $BaGeO_3 . 3H_2O$ ir pan. Germanatai tirpsta van-

denyje ir stipriai hidrolizinasi. Veikiant konc. germanatų tirpalus H_2O_2, pasidaro pergermanatai, pvz. $K_2GeO_4 . 4H_2O$. Palaida germanio rūgštis nežinoma, bet žinomos jos W ir Mo heteropolirūgštys — $H_8Ge(Mo_2O_7)_6 . 28H_2O$ ir $H_8Ge(W_2O_7)_6 . 28H_2O$.

Germanio hidroksidas — $Ge(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku $GeCl_2$. Priklausomai nuo gavimo sąlygų, jis esti geltonas arba raudonas. Rūgštinė prigimtis yra jame stipresnė negu šarminė. Jis šiek tiek tirpsta vandenyje; tirpalas rodo rūgščią reakciją. Kai kas mano, kad $Ge(OH)_2$ vandenyje persigrupuoja ir įgyja skruzdžių rūgšties struktūrą:

$$HO — GeOH \rightarrow H—Ge(=O)—OH.$$

Germanio halogenidai. Germanio dihalogenidai pasidaro leidžiant germanio tetrachlorido garus pro šildomą smulkų germanį:

$$GeCl_4 + Ge = GeCl_2.$$

Aukštesnėj temperatūroj germanio (II) halogenidai skyla į palaidą germanį ir tetrahalogenidus:

$$2GeF_2 = Ge + GeF_4.$$

Halogenidų ploni sluoksniai atrodo bespalviai, o stori — geltoni. Visi jie stiprūs reduktoriai ir lengvai skyla nuo vandens:

$$GeCl_2 + H_2O = GeO + 2HCl.$$

Germanio tetrahalogenidai gaunami tiesiog iš elementų. GeF_4 yra bespalvės dujos, kiti halogenidai yra skysčiai. Visi jie rūksta drėgname ore:

$$3GeF_4 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2GeF_6;$$
$$GeCl_4 + 2H_2O = GeO_2 + 4HCl.$$

Germanio sulfidai. GeS pasidaro šildant GeS_2 ir Ge mišinį CO_2 srovėje, arba leidžiant H_2S į karštą $GeCl_2$ tirpalą:

$$GeS_2 + Ge = 2GeS;$$
$$GeCl_2 + H_2S = GeS + 2HCl.$$

Pirmuoju atveju gaunama kristalinė modifikacija, o antruoju — amorfinė. Kristalinė modifikacija pereinamoj šviesoj yra gelto-

nai raudona, o šiaip — tamsiai pilka. Amorfinė modifikacija yra tamsiai raudonos spalvos. Šildant 450° temperatūroj, amorfinė modifikacija pamažu virsta kristaline. Amorfinis GeS yra žymiai aktingesnis už kristalinį. Rūgštyse tirpsta tik amorfinė modifikacija, o šarmuose ir sulfiduose ištirpsta abi modifikacijos, bet kristalinė tirpsta sunkiai:

$$GeS + 2NaOH = Na_2GeOS + H_2O;$$
$$GeS + Na_2S = Na_2GeS_2.$$

Rūgštys suardo germanio tiodruskes. Oksidintojai (HNO_3, H_2O_2) lengvai oksidina amorfinį, bet sunkiai kristalinį GeS. Kaitinamas ore GeS oksidinasi:

$$GeS + 2O_2 = GeO_2 + SO_2.$$

Germanio disulfidas — GeS_2 žinomas kristalinėj ir amorfinėj modifikacijose. Kristalinis GeS_2 pasidaro šildant GeO_2 sieros vandenilio ir H_2 srovėje ir sublimuojant gautą GeS sieros garuose:

$$GeO_2 + H_2S + H_2 = GeS + 2H_2O;$$
$$GeS + S = GeS_2.$$

Amorfinis GeS_2 gaunamas leidžiant H_2S į parūgštintus GeO_2 tirpalus arba ardant tiogermanatus rūgštimis:

$$(NH_4)_2GeS_3 + 2HCl = GeS_2 + 2NH_4Cl + H_2S.$$

Amorfinis GeS_2 yra balti milteliai, o kristalinis — baltos, į perlamutrą panašios plokštelės. GeS_2 lydosi 800° temperatūroj ir stingsta į geltoną, permatomą masę. Drėgmė jį skaido:

$$GeS_2 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2S.$$

Jis lengvai tirpsta šarmuose ir sulfiduose virsdamas germanio tiodruskėmis, kurios yra patvaresnės už atitinkamas Sn tiodruskes:

$$GeS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2GeS_3;$$
$$2GeS_2 + 4NaOH = Na_2GeS_3 + Na_2GeO_2S + 2H_2O.$$

Virinant GeS_2 druskos rūgštyje, dalis germanio išlekia $GeCl_4$ pavidalu.

Iš analizės. Germanis atskiriamas nuo kitų elementų naudojantis jo disulfido ir tiodruskių savumais. H_2S nenusodina iš GeF_6^{--} germanio; tuo Ge skiriasi nuo As.

Kiekybinėje analizėje germanis nusodinamas GeS_2 pavidalu, o pasveriamas kaip GeO_2. Sulfidas paverčiamas oksidu veikiant azoto rūgštimi.

5. ALAVAS

Alavas yra vienas iš seniausiai žinomų metalų. Vadinamoj bronzos gadynėj vartota bronza buvo Sn ir Cu lydinys. Senovėje nevisada skirdavo alavą nuo švino. Romėnų (Cezario) laikais alavas pradėtas skirti nuo švino; alavas buvo vadinamas b a l t u o j u, o švinas — j u o d u o j u š v i n u.

Svarbiausias alavo mineralas yra k a s i t e r i t a s — SnO_2. Nežymūs palaido alavo kiekiai randami drauge su auksu. Alavo sulfidas, kaip sudedamoji dalis, randama ir kituose mineraluose, pvz. s t a n i n e — Cu_2S, $FeS \cdot SnS_2$.

Iš senų laikų žinomi alavo mineralai randami D. Britanijoj. Dabartiniu metu alavo gavimas iš D. Britanijos mineralų yra smarkiai sumažėjęs, užtat pragarsėjo Užbaikalė, Malajų pusiasalis, Bolivija, Australija, Meksika, Kinija ir kiti kraštai.

Gavimas. Alavas gaunamas kaitinant (redukuojant) kasiteritą su anglimi šachtinėse krosnyse:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Prieš redukciją pašalinami siera ir arsenas kaitinant atvirame ore. Gaminant alavą, pasidarančiame šlake lieka alavo silikato; iš jo, kaitinant su kalkėmis ir anglimi arba su geležimi, išskiriami alavo likučiai:

$$SnSiO_3 + CaO + C = Sn + CaSiO_3 + CO;$$
$$SnSiO_3 + Fe = FeSiO_3 + Sn.$$

Gautame alave esti geležies ir kitų metalų priemaišų. Priemaišos pašalinamos jas suoksidinant. Tam tikslui į sulydytą alavą dedami medžio gabalai; jiems anglėjant, atsipalaiduojančios dujos maišo skystą metalą, palengvina gerą kontaktą su oro deguonimi ir labai pagreitina oksidaciją. Kitų metalų ir iš dalies alavo oksidai susirenka skysto alavo paviršiuje. Geležis pašalinama laikant

alavą temperatūroje, kiek aukštesnėje už jo lyd. temperatūrą; tose sąlygose susidaro ir išsiskiria sunkiai lydomi geležies lydiniai.

Didelės techninės reikšmės turi alavo gavimas iš suvartotos, geležinės, alavuotos skardos (konservų dėžutės). Tatai padaroma veikiant skardą chloru, kuris lengvai duoda alavo chloridą, bet neveikia geležies. Kartais naudojamasi elektrolize. Anodu imami alavuotos skardos likučiai, o elektrolitu — natrio šarmai.

Savumai. Alavas yra baltas, blizgantis, nekietas ir tąsus metalas. Jis duodasi valcuojamas iki plonų lapelių (staniolis). Alavo lyg. sv. 7,28, lyd. temp. 231,8°, vir. temp. 2362°, bet jis ima lėkti jau nuo 1200°. Paveikus alavą druskos rūgštimi, labai išryškėja jo kristalinė struktūra. Lenkiant alavo lazdelę, girdisi kristalų trynimasis. Alavo kristalai yra kvadratinės sistemos. Virš 161° temp. alavas virsta trapia, rombine modifikacija, tuomet jis galima sutrinti į miltelius. Arti 200° temp. mestas alavo gabalas sudūžta. Trečioji alavo modifikacija — p i l k a s i s a l a v a s yra patvari žemiau 12,2° temp. Darantis tai modifikacijai, alavas subyra į pilkus miltelius. Maksimalinis virtimo greitis yra apie — 48° temp. Aplamai, alavo virtimas pilkąja modifikacija vyksta be galo lėtai, tačiau atsiradus pilkajam alavui vienoje vietoje, jis veikia užkrečiamai, ir visas alavo gabalas subyra (alavo maras). Tam subyrėjimui trukdo stibio ir bismuto druskos, o padeda — $(NH_4)_2SnCl_6$.

Kambario temperatūroje alavas yra patvarus ir ore ir vandenyje; aukštesnėje temperatūroje jisai oksidinasi. Alavo garai lengvai sudega iki dioksido. Su chloru ir bromu alavas jungiasi kambario temperatūroje, o su J, F_2, S, Se, Te ir P — šildant. Prask. rūgštys mažai teveikia alavą. Jis gerai tirpsta konc. HCl, nes $SnCl_2$ lengvai sudaro $SnCl_3^-$ kompleksą. Konc. HNO_3 paverčia alavą meta alavo rūgštimi. Konc. H_2SO_4 alavas sunkiai tirpsta atsipalaiduojant SO_2. Alavas virinamas šarmuose arba anodiniai oksidinamas virsta hidroksistanato ionu:

$$Sn + 2OH^- + 4H_2O = Sn(OH)_6^{--} + 2H_2;$$
$$Sn - 4e + 6OH^- = Sn(OH)_6^{--}.$$

Tačiau pasiekus tam tikrą srovės tankumą alavas virsta pasyviu.

Alavas labai lengvai lydosi su kitais metalais. Metalinis alavas yra nenuodingas, tačiau senuose rūgščiuose konservuose dalis alavo ištirpsta, ir jo junginiai gali sukelti nesunkius virškinimo organų susirgimus.

Vartojimas. Kol nebuvo žinomas porcelianas, iš alavo buvo daromi įvairūs indai (puodai, lėkštės, taurės ir t. t.). Šiuo metu apie pusė viso alavo suvartojama geležinei skardai alavuoti (cinuoti). Alavuojama skarda suvilgoma prask. H_2SO_4 ir paneriama į sulydytą Sn. Alavo sluoksnis apsaugo geležį nuo rūdijimo, bet sužeidus alavo sluoksnį geležis rūdija žymiai greičiau negu be alavo, nes geležis su alavu sudaro galvaninę porą, kurioje geležis yra anodu. Alavas, vartojamas konservų dėžučių skardai alavuoti, turi būti be švino priemaišų; švinas yra nuodingas, ir jis sumažina alavo atsparumą rūgštims. Alavo atsparumas padidinamas lakuojant konservų dėžutes.

Nemažai alavo suvartojama lydiniams gaminti. Bronza yra Sn ir Cu lydinys, guolių metalas (babitas) Sn, Pb, Sb, Cu lydinys; cinavimui vartojamas Sn, Pb (apie 50%) lydinys. Alavas vartojamas vario ir misingio indams (iš vidaus) padengti ir t. t.

Alavo eutektiniai lydiniai su kitais metalais turi žemas lyd. temp., pvz. Pb + Sn, 181°; .Cd + Sn, 177°; Bi + Sn, 120°. Dar žemesnes lyd. temp. turi trijų ar keturių metalų eutektiniai lydiniai, pvz. Bi + Pb + Sn, 94°; Bi + Pb + Sn + Cd, 71° (žr. bismutą).

Alavo junginiai vartojami kaip reagentai ($SnCl_2$), kandikai (SnC_2O_4), dažai (SnS_2) ir kitiems reikalams.

Alavo junginiai. Alavas savo junginiuose esti teigiamas 2- ir 4-valentis. Galima manyti, kad kai kuriuose junginiuose, pvz. SnH_4 ir alavo alkiluose Sn yra 4-valentis, neigiamas. Bet galimas dalykas, kad tuose junginiuose yra tik homeopoliniai ryšiai. 2-valenčio Sn junginiai turi didelį palinkimą virsti 4-valenčio Sn junginiais, todėl jie yra stiprūs reduktoriai. 4-valentis alavas įeina visų dažniausiai į aniono sudėtį, pvz. $SnCl_6^{--}$, $Sn(OH)_6^{--}$, SnO_3^{--}, SnS_3^{--} ir pan. Sn^{++} ir Sn^{++++} ionai yra bespalviai,

tik kai kurie binariniai, netirpūs alavo junginiai yra spalvoti, pvz. SnO — mėlynai juodas, SnS — rudas, SnS_2 — geltonas.

Alavo hidridas — SnH_4 — pasidaro veikiant 4-N druskos rūgštimi alavo-magnio (Mg_2Sn) lydinį arba katodiškai redukuojant alavo druskas švino elektrodu. Tai yra, palyginti, patvarios, labai nuodingos dujos. SnH_4 skyla 145—150° temperatūroje; kieti šarmai, konc. H_2SO_4, Ag ir Hg(II) druskų tirpalai ir palaidas alavas jį taip pat skaido.

Alavo alkilai. Šildant alavą su alkiljodidais, pasidaro alavo dialkiljodidas:

$$Sn + 2C_2H_5J = J_2Sn(C_2H_5)_2.$$

Pastarasis junginys su cinko etilu — $Zn(C_2H_5)_2$ duoda alavo tetraetilą $Sn(C_2H_5)_4$. Alavo alkilai labai panašūs į atitinkamus silicio junginius.

Veikiant alavo dietiljodidą amoniaku, pasidaro dietilalavo oksidas — $(C_2H_5)_2SnO$. Tai yra šarminės prigimties, baltos nuosėdos, tirpios rūgštyse.

Alavo oksidai. SnO gaunamas trinant $SnCl_2$ su nedideliu Na_2CO_3 pertekliu ir šildant, kol mišinys tampa juodas. Po to gerai išplaunama vandeniu. Tai yra mėlynai juodi, netirpūs vandenyje, bet tirpūs šarmuose ir rūgštyse milteliai.

Alavo dioksidas — SnO_2 randamas gamtoje kvadratinių kristalų pavidalu (kasiteritas). Jis yra trimorfis, nes gamina dar rombinius ir heksagonalinius kristalus. Kaitinant alavo hidroksidą arba oksalatą gaunamas amorfinis, baltas SnO_2. 1800° temperatūroje jis sublimuojasi nesilydydamas, vandenyje netirpsta. Rūgštys ir šarmai mažai jį teveikia. Lydant su šarmais arba su sodos ir sieros mišiniu virsta stanatu arba tiostanatu:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O;$$
$$SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S = Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

Kaitinamas su C arba H_2 srovėj, jis redukuojasi iki palaido alavo, o kaitinamas Cl_2 srovėj, virsta $SnCl_4$.

SnO_2 plačiai vartojamas įvairioms emalėms gaminti. Pramonėje SnO_2 gauna kaitinant alavą oro srovėje.

Alavo hidroksidas — $Sn(OH)_2$ gaunamas veikiant Sn^{++} druskų tirpalus karbonatais arba trupučiu šarmų. Tai yra baltos nuosėdos, lengvai virstančios (šildant) SnO. Alavo hidroksidas netirpsta vandenyje, bet tirpsta šarmuose ir rūgštyse:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O;$$
$$Sn(OH)_2 + OH^- = Sn(OH)_3^-.$$

Yra žinomos ir atitinkamos hidroksostanito druskos, vartojamos reduktoriais.

Stanitai gaunami veikiant šarmų pertekliumi alavo hidroksidą arba Sn^{++} druskų tirpalus:

$$SnCl_2 + 3NaOH = NaHSnO_2 + 2NaCl + H_2O.$$

Šarminiai stanito tirpalai yra labai stiprūs reduktoriai. Stanitas redukuoja bismuto hidroksidą iki palaido metalo, o patsai virsta stanatu:

$$3NaHSnO_2 + 2Bi(OH)_3 + 3NaOH = 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O.$$

Stanito tirpale vyksta su laiku auto oksidacija — redukcija, išsiskiriant palaidam alavui ir pasidarant stanatui:

$$2NaHSnO_2 = Sn + Na_2SnO_3 + H_2O.$$

Stanito tirpalai vartojami kaip reagentas.

Alavo rūgštys — $SnO_2 . nH_2O$. Veikiant stanatų tirpalus atitinkamu stiprios rūgšties kiekiu arba leidžiant CO_2, išsiskiria baltos, koloidinės alavo rūgšties nuosėdos, tirpios rūgštyse ir šarmuose. Rūgšties sudėtis yra nepastovi, nes H_2O kiekis joje svyruoja. Panašios nuosėdos pasidaro veikiant $SnCl_4$ tirpalus amoniaku arba amonio karbonatu. Iš viso yra neaišku, ar tos nuosėdos yra alavo rūgštis, t. y. ar vanduo joje yra chemiškai prijungtas, ar tai yra tik SnO_2 gelis. Ilgainiui nuosėdos sensta ir vis sunkiau betirpsta rūgštyse. Tirpstančias rūgštyse nuosėdas vadina a- arba paprastąja alavo rūgštimi, o netirpias — b- arba alavo metarūgštimi. Metarūgštis gaunama oksidinant alavą konc. azoto rūgštimi. b- Rūgštis tirpdama prask. HCl nesudaro tikrojo tirpalo, bet tik koloidinį (HCl peptizuoja), nes nuo konc. HCl arba nuo kitų elektrolitų jį vėl išsiskiria. a-Rūgštis, ištirpusi konc. HCl virsta $SnCl_4$. a-Rūgštis lengvai tirpsta KOH ir K_2CO_3 tirpaluose, o b-rūgštis netirpsta. b-Rūgštis prask. KOH tirpaluose sudaro koloidinį tirpalą. a-Rūgštis stipriau adsorbuoja medžiagas (H_3PO_3, dažus ir pan.), negu b-rūgštis.

Galimas dalykas, kad a- ir b-rūgštys yra tik nevienodų SnO_2 dalelių koloidai.

Alavo rūgštis vartojama dažymo pramonėje kandiku, fosforo rūgščiai adsorbuoti, alavo oksalatui gaminti ir kitiems reikalams.

Stanatai. Sulydžius SnO_2 su šarmais ir sulydytą masę tirpinant vandenyje, gaunama $Na_2Sn(OH)_6$ arba $K_2Sn(OH)_6$ tirpios druskos. Yra žinomos vandenyje netirpios Ca, Sr ir Pb druskos, gaunamos veikiant tų metalų druskomis K ir Na stanatų tirpalus. Gauti ir orto stanatai, pvz. Mg_2SnO_4, Zn_2SnO_4 ir Co_2SnO_4. Rentgenografiniai tyrimai rodo, kad metastanatai — $M_2^{I}SnO_3$ yra ortostanatų ir SnO_2 mišiniai.

Alavo tetrafluoridas — SnF_4 pasidaro dedant $SnCl_4$ į bevandenės HF perteklių. Čia pasidaro ir dvigubas $SnF_4 . SnCl_4$ junginys, kuris suskyla apie 200° temp. Tai yra bespalvė, kristalinė masė; lyg. sv. 4,78, vir. temp. 705°. Vandenyje jis tirpsta šnypšdamas. Vandeninis tirpalas gaunamas tirpinant alavo rūgštį HF rūgštyje. Garinant tirpalą iškrinta nekristalinė masė.

Yra žinomi dvigubi alavo fluoridai $M_2^{I}SnF_6$ tipo.

Alavo chloridai. $SnCl_2$ gaunamas kaitinant alavą HCl srovėje. Tai yra balta, riebiai blizganti masė; lyg. sv. 3,95, lyd. temp. 247°, vir. temp. 605°. Garų tankumo matavimai rodo, kad alavo dichlorido molekulės yra asocijuotos. Asociacija išnyksta tik virš 1100° temp. $SnCl_2$ lengvai tirpsta vandenyje, alkoholyje, etere, acetone ir etilo acetate. Iš vandens tirpalų kristalinasi $SnCl_2 . 2H_2O$ monokliniais, nehigroskopiniais kristalais; lyg. sv. 2,71, lyd. temp. 40,5°. Dihidratas gaunamas tirpinant Sn druskos rūgštyje. Skiedžiant vandeninį tirpalą išsiskiria bazinė druska:

$$SnCl_2 + H_2O = Sn . OH . Cl + HCl.$$

Dihidratas netenka vandens šildant HCl srovėje. $SnCl_2$ yra stiprus reduktorius, jis išskiria palaidus Ag, Au ir Hg iš jų druskų ir redukuoja daugelį metalų iki žemesnio valentingumo (Fe^{+++} į Fe^{++}, CrO_4^{--} į Cr^{+++}, MnO_4^{-} į Mn^{++} ir t. t.). Oro deguonis iš lėto oksidina $SnCl_2$ tirpalą:

$$3SnCl_2 + O_2 + H_2O = SnCl_4 + 2Sn . OH . Cl.$$

Oro deguonies oksidacija sutrukdoma pridedant palaido alavo. $SnCl_2$, šildomas NH_3 srovėje, prijungia 1 mol NH_3. Chloro vandenilio srovėje pasidaro $HSnCl_3 . 3H_2O$ (skystis); yra žinomos ir

atitinkamos druskos. $SnCl_2$ vartojamas laboratorijose ir pramonėje kaip reduktorius, o dažymo pramonėje kaip kandikas.

Alavo tetrachloridas — $SnCl_4$ gaunamas veikiant chloru palaidą alavą. Tai yra bespalvis, ore rūkstąs skystis; lyg. sv. 2,229, lyd. temp. — 36°, vir. temp. 114°. Su CS_2 jis minšta bet kuriais santykiais, tirpina P, S, J, AsJ_3, SbS_3 ir SnJ_4. Vandenyje tirpsta šildamas. Iš vandens kristalinasi su 8, 5, 4 ir 3 vandens molekulėm. Virš 83° temp. tirpale susidaro du sluoksniai: viršutiniame sluoksnyje esti prask. tetrachlorido tirpalas, o apatiniame — skystas tetrachloridas.

$SnCl_4 . 5H_2O$ yra patvarus tarp 19° ir 56° temp. Tai yra higroskopiniai kristalai, jų lyd. temp. 60°.

Vandeniniai $SnCl_4$ tirpalai yra stipriai hidrolizinti:

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows SnO_2 + 4HCl.$$

SnO_2 lieka tirpale kaip koloidas, o atsipalaidavęs HCl prisijungia prie $SnCl_4$ ir pasidaro H_2SnCl_6. Leidžiant į tokį tirpalą HCl, išsiskiria $H_2SnCl_6 . 6H_2O$ plokštelės, lyd. temp. 19,2°. $SnCl_4$ prijungia ir kitokias molekules, pvz. $4NH_3$, PCl_5, N_2O_3, 2NOCl, 4NOCl, $2SCl_4$, $POCl_3$.

$SnCl_4$ vartojamas kandiku dažymo pramonėje, šilkui impregnuoti (pasunkinti), katalizatoriumi chlorinimo reakcijose ir kaip kondensacijos priemonė organiniams junginiams.

Chloro stanatai turi sudėtį, išreiškiamą bendra $M_2^I SnCl_6$ formule. Vienvalentį metalą gali pakeisti ir kitokio valentingumo metalai. Techninės reikšmės turi vandenyje tirpi $(NH_4)_2SnCl_6$ druska, lyg. sv. 2,387. Ji vartojama kaip kandikas. Jos tirpalas reaguoja neutraliai; pakankamai koncentruotas jis neskyla net virinamas.

Alavo tetrabromidas — $SnBr_4$ pasidaro tiesiai iš elementų. $SnBr_4$ yra sniego išvaizdos, tirpi medžiaga; lyg. sv. 3,35, lyd. temp. 33°, vir. temp. 203°. Iš vandens kristalinasi $SnBr_4 . 4H_2O$. Yra žinoma $H_2SnBr_6 . 8H_2O$ rūgštis ir atitinkamos druskos.

Alavo tetrajodidas — SnJ_4 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra geltoni, stipriai šviesą laužiantieji kristalai; lyg. sv. 4,46, lyd. temp. 146°, vir. temp. 346°. SnJ_4 vandenyje ne pilnai teištirpsta (hidrolizė), bet ištirpsta organiniuose tirpikliuose.

Alavo nitratas pasidaro tirpstant SnO 60% azoto rūgštyje 20° temperatūroje. Tirpstant Sn azoto rūgštyje, pasidaro Sn(II) ir Sn(IV) nitratų mišinys. Iš vandens kristalinasi higroskopinis, nepatvarus $Sn(NO_3)_2 . 20H_2O$. Žymiai patvaresnis yra bazinis nitratas — $Sn_2O(NO_3)_2$, kuris, tačiau, staiga pašildytas arba nuo smūgio stipriai sprogsta.

Alavo sulfatas — $SnSO_4$ pasidaro tirpstant alavui sieros rūgštyje. $Sn(SO_4)_2 . 2H_2O$ išsikristalina bespalvių adatėlių pavidalo iš alavo rūgšties tirpalo sieros rūgštyje. Alavo sulfatas yra patvarus tik esant sieros rūgšties pertekliui.

Alavo sulfidai. SnS pasidaro tiesiog iš elementų arba leidžiant H_2S į Sn(II) druskų tirpalus. Tai yra ruda medžiaga, netirpi prask. rūgštyse ir amonio sulfide, bet tirpi amonio polisulfide, nes pasidaro SnS_2. Vandenilio srovėje SnS sublimuojasi neskildamas ir kristalinasi rombinėmis blizgančiomis plokštelėmis; lyg. sv. 5,27, lyd. temp. 882°, vir. temp. apie 1230°.

Alavo disulfidas — SnS_2 išsiskiria iš Sn(IV) druskų tirpalų veikiant H_2S arba tiostanatų tirpalus ardant rūgštimis. Tai yra geltona, konc. rūgštyse tirpi medžiaga. Pramonėje gamina SnS_2 kaitinant staniolį su siera ir NH_4Cl. Taip gautas SnS_2 yra auksinių žvynelių išvaizdos, lyg. sv. 4,51; jis netirpsta rūgštyse ir vartojamas kaip mineralinis dažas. SnS_2 tirpsta šarminių metalų ir amonio sulfiduose virsdamas tiostanatu.

Tiostanatų pasidaro dėl SnS_2 sugebėjimo prijungti sieros ionus. Prisijungiant vienam sieros ionui pasidaro metatiostanatas — SnS_3^{--}, o prisijungus $2S^{--}$ — ortotiostanatas — SnS_4^{----}. Tiostanatai pasidaro ir su SnS tirpinant jį polisulfiduose arba SnS_2 — šarmuose:

$$SnS + S_2 + S^{--} = SnS_3^{--};$$
$$3SnS_2 + 6OH^- = 2SnS_3^{--} + Sn(OH)_6^{--}.$$

Šarminių metalų tiostanatai kristalinasi su vandeniu. Rūgštys ardo tiostanatus ir išskiria SnS_2 nuosėdas.

Iš analizės. Neretai alavas identifikuojamas iš jo sulfidų spalvos (SnS — rudas, SnS_2 geltonas). Sn(II) druskos pažįstamos iš jų pajėgumo redukuoti, pvz. Au druskos redukuojamos iki raudono koloidinio aukso tirpalo, arba $HgCl_2$ redukuojamas iki balto Hg_2Cl_2, arba juodo palaido Hg. Sn(IV) junginiai identifikuojami, juos redukavus iki Sn^{++} geležimi ar cinku HCl tirpale.

Kiekybiškai nustatant alavą, jis išskiriamas sulfidu, kaitinant paverčiamas SnO_2 ir sveriamas. Lydiniuose esantis alavas oksidinamas azoto rūgštimi iki b-alavo rūgšties, kuri kaitinant paverčiama SnO_2. Galima alavą išskirti ir elektrolitiškai ant katodo iš oksalato arba amoniakinio tiostanato tirpalo.

6. ŠVINAS

Švinas buvo žinomas jau ir gilioje senovėje, bet tuomet jis nevisuomet mokėta atskirti nuo alavo. Senovės graikai ir finikiečiai kasdavo šviną Ispanijoje, o vėliau tas kasyklas perėmė romėnai. Romėnai šviną vartojo vandentiekio vamzdžiams gaminti. Švino oksidai ir karbonatas buvo žinomi ir naudojami graikų.

Daugiausia paplitęs švino mineralas yra galenitas — PbS. Iš kitų švino mineralų paminėtini cerusitas — $PbCO_3$, anglezitas — $PbSO_4$, krokoitas — $PbCrO_4$, vulfenitas — $PbMoO_4$, stolcitas — $PbWO_4$, piromorfitas — $PbCl_2 . 3Pb(PO_4)_2$ ir kiti. Švino mineralų, ypač galenito, randama daugelyje kraštų. Tarybų Sąjungoje švino mineralų yra Altajuje, Rytų Sibire, Kazachstane, Šiaurės Kaukaze ir kitose vietose.

Gavimas. Švinas gaunamas iš galenito trimis svarbiausiais būdais, būtent: oksidinant, redukuojant ir išstumiant.

Oksidinimo būdu gaunant šviną, PbS kaitinamas (500—600° temp.) atvirame ore, kad dalis PbS virstų PbO ir $PbSO_4$:

$$PbS + \frac{3}{2} O_2 = PbO + SO_2;$$

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4.$$

Kaitinant izoliuotus nuo oro deguonies PbO, $PbSO_4$ ir likusį PbS, gaunamas švinas:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2;$$

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2.$$

Gaunant šviną redukcijos būdu, PbS kaitinamas su SiO_2, pučiant orą, kol visas PbS virsta PbO ir $PbSO_4$; tačiau $PbSO_4$ reaguoja su SiO_2:

$$PbSO_4 + SiO_2 = PbSiO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

PbO ir $PbSiO_3$ mišinys su CaO kaitinamas šachtinėje krosnyje su koksu arba leidžiant į krosnį CO:

$$PbO + CO = Pb + CO_2;$$
$$PbSiO_3 + CaO + CO = CaSiO_3 + Pb + CO_2.$$

I š s t ū m i m o būdas vaizduojamas lygtimi:

$$PbS + Fe = Pb + FeS.$$

Palaidos geležies vietoje imami geležies oksidų mišiniai, kurie su koksu irPbS kaitinami krosnyje. Šitas būdas rečiau tenaudojamas, nes žemesnėje temperatūroje reakcija nevyksta iki galo, o aukštesnėje — dalis švino išgaruoja.

Perdirbant neturtingus švino mineralus (PbS), kaitinama ore tol, kol visas švinas virsta $PbSO_4$, o pastarasis išekstrahuojamas NaCl tirpalu. Iš to tirpalo švinas išskiriamas elektrolitiškai.

Gautas švinas beveik visuomet turi kitų metalų, ypač Ag, priemaišų. Sidabro išskyrimas iš švino aprašytas kalbant apie sidabrą. Kiti metalai (Cu, Sb) išskiriami iš švino lydant šviną ore ir leidžiant jam tekėti iš palenkto indo. Arsenas ir stibis oksidinasi ir švino paviršiuje pasidaro švino stibiatas ir arsenatas; varis sudaro su švinu sunkiai lydomą lydinį, kuris suima visą švine likusią sierą ir iškyla į švino paviršių. Bismuto turintis švinas valomas elektrolitiškai.

Savumai. Švinas yra melsvai baltas, minkštas, iš paviršiaus greitai besioksiduojantis metalas; lyg. sv. 11,34, lyd. temp. 327,4°, vir. temp. 1750°. Švinas yra tiek minkštas, kad jį lengvai ima peilis ir net rėžia nagas. Pb yra tąsus, bet ne tvirtas, todėl jį galima valcuoti į skardą, bet negalima ištempti į ploną vielą. Pb spec. šil. (18° temp.) yra 0,0299; jo elektrinis laidumas sudaro 8,5% sidabro laidumo.

HCl, HF ir nekonc. H_2SO_4 švinas netirpsta, nes pasidariusios mažai tirpios Pb druskos nusėda metalo paviršiuje ir apsaugo jį nuo tolesnio rūgšties veikimo. Azoto rūgštyje švinas lengvai tirpsta. Esant oro deguonies, šviną veikia visos rūgštys ir net vanduo:

$$Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO;$$

$$PbO + 2H^+ = Pb^{++} + H_2O.$$

Kompaktinis švinas oksidinasi ore tik iš paviršiaus; smulkus švinas yra piroforinis (užsidega). Sulydytas švinas apsitraukia pilka oksido plėvele, kuri per ilgesnį laiką virsta geltonu PbO; šis ne peraukštoje temperatūroje, kaitinamas ore, virsta raudonu Pb_3O_4. Kaitinamas Pb reaguoja su S, Se, Te ir halogenais.

Visi švino junginiai yra nuodingi. Net ir maži, dažnai priimami švino junginių kiekiai sukelia rimtus susirgimus ir net mirtį. Apsinuodijus švinu, atsiranda pilkų juostų dantų smegenyse, išbąla veidas ir lūpos ir netenkama apetito. Didesni švino kiekiai sukelia kūno ir sanarių skausmus, mėšlungį ir sąmonės netekimą.

Vartojimas. Švinas yra plačiai vartojamas metalas vamzdžiams gaminti, kabeliams apsukti, kameroms iškloti (H_2SO_4 fabrikuose), akumuliatorių elektrodams gaminti ir pan. Dėl didelio lyg. svorio švinu užpildomi kulkų branduoliai ir iš jo gaminami šratai. Šratų švinas turi apie 0,3% arseno, nes toksai lydinys, būdamas skystas, geriau laša, o sukietėjęs yra kietesnis už šviną. Iš kitų švino lydinių paminėtini šie: spaustuvės metalas (šriftas) — 70—90% Pb su 30—10% Sb ir kartais Sn; cinavimo metalas — Pb ir Sn lydinys; 36% Pb ir 64% Sn lydinys, lydosi 181° temperatūroje; įvairių rūšių babitai yra Pb, Sn, Sb ir Cu lydiniai, kuriuos iš dalies pakeičia Pb lydinys su 0,7% Ca, 0,6% Na ir 0,04% Li.

Iš švino junginių baltas, bazinis švino karbonatas, raudonas Pb_3O_4 ir geltonas $PbCrO_4$ vartojami kaip dažai. Švino oksidas — PbO vartojamas kaip oksidintojas. Kiti švino junginiai taip pat neretai vartojami.

Švino junginiai. Daugumoje savo junginių švinas esti bespalvio, dvivalenčio, teigiamo iono pavidalu. Kai kuriuose junginiuose švinas esti teigiamas keturvalentis, pvz. PbH_4, švino alkiluose ir pan. Tačiau į 4-valenčio Pb junginius galima žiūrėti kaip į homeopolinius. Pb^{++++} jonų tirpale esti tik minimalios koncentracijos. Aplamai 4-val. švino junginiai yra linkę jungimosi re-

akcijoms. Tuo būdu $PbCl_4$ virsta $PbCl_6^{--}$, $PbO_2 — PbO_3^{--}$, $Pb(OH)_4 — Pb(OH)_6^{--}$ ir t. t. Pb^{++++} nepatvarumo priežastis yra jo palinkimas hidrolizintis:

$$Pb^{++++} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+.$$

Dvivalenčio švino junginių žinoma labai daug. $PbSO_4$ ir Pb(II) halogenidai yra netirpūs, o kitos švino druskos tirpumo atžvilgiu yra panašios į kitų sunkiųjų metalų druskas. Švino (II) druskos linkusios prijungti švino oksidą ir virsti bazinėmis druskomis.

Beveik visi binariniai (dviejų elementų) švino junginiai yra spalvoti, tik halogenidai (išskiriant jodidą) yra bespalviai.

Švino hidridas — PH_4 yra žinomas, bet labai sunkiai gaunamas skystas junginys. Jis pasidaro skiriantis vandeniliui prie švino elektrodo, esant dideliam srovės tankumui arba veikiant šviną atominiu vandeniliu.

Švino alkilai pasidaro veikiant $PbCl_2$ cinko alkilus arba magnio organinius junginius:

$$PbCl_2 + ZnR_2 = ZnCl_2 + PbR_2.$$

Čia pasidarantis dialkilas skyla taip:

$$2PbR_2 = PbR_4 + Pb.$$

$Pb(CH_3)_4$ yra bespalvis skystis; lyg. sv. 2,03, vir. temp. 110°. Izoliuotas nuo šviesos jis yra patvarus. $Pb(C_2H_5)_4$ yra taip pat bespalvis, vandenyje netirpus, nuo vandens neskylantis skystis, lyg. sv. 1,652. Jis verda neskildamas tik sumažintame spaudime. Jo garų spaudimas yra toks:

0°	20°	90°	152° temp.
0,056	0,26	19	290 mm Hg.

$Pb(C_6H_5)_4$ yra baltos adatėlės, lyd. temp. 224°. Visi švino alkilai yra nuodingi.

Švino tetraetilas dedamas į benziną motoro detonacijai pašalinti (oktano skaitmeniui padidinti).

Švino alkilai su HCl arba HNO_3 duoda druskų pobūdžio derivatus ($PbXR_3$, PbX_2R_2).

ŠVINO OKSIDAI

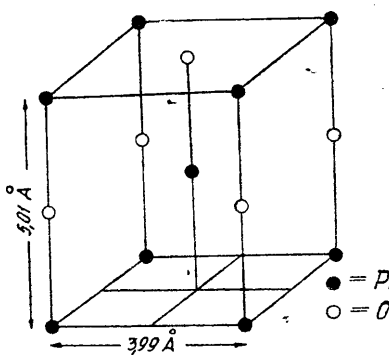
Švinas duoda du paprastus ir vieną mišrų oksidą, būtent: PbO, PbO_2 ir Pb_3O_4 arba $2PbO \cdot PbO_2$. Mišraus oksido buvimas aiškinamas tuo, kad PbO yra šarminės, o PbO_2 — rūgštinės pri-

gimties medžiagos. Tuo būdu mišrus oksidas yra tarytum švino plumbatas:

$$2PbO + PbO_2 = Pb_2 . PbO_4 \text{ arba } Pb_3O_4.$$

Švino monokside taip pat pasireiškia silpna rūgštinė prigimtis, nes jisai gamina nepatvarius plumbitus.

Švino monoksidas — PbO gaunamas kaitinant šviną oro srovėje. Kaitinant karbonatą arba nitratą taip pat gaunamas PbO. Jis lydosi 884° temp., o sulydytas kristalinasi stambiais rombiniais žvyneliais. PbO pasidaro virinant švino hidroksidą šarmuose. Priklausomai nuo šarmų koncentracijos, pasidaro geltonas arba raudonas PbO. Raudonoji modifikacija yra kambario temperatūroje patvaresnė ir todėl mažiau tirpi negu geltonoji. Geltonasis PbO ilgai virinamas vandenyje virsta raudonuoju. Raudonasis PbO kristalinasi kvadratinėn, o geltonasis — rombinėn sistemon. Raudonojo PbO elementarinė gardelė pavaizduota *40* pav. 100-te g vandens (20° temp.) tirpsta 1,2 mg geltonojo PbO ir apie 0,6 mg raudonojo. Geltonojo PbO lyg. sv. apie 9,4.



40 pav. Raudonojo PbO gardelė

PbO, kaitinamas su reduktoriais (C, H_2, KCN ir pan.), redukuojasi iki palaido metalo, o kaitinamas ore virsta Pb_3O_4; rūgštyse lengvai tirpsta virsdamas Pb(II) druskomis.

PbO vartojamas Pb_3O_4 gaminti, stiklo gamyboje; iš PbO daromi įvairūs kitai ir plasteriai. Be to, jisai vartojamas p o k o s t u i gaminti. Sėmenų aliejus, virinamas su 2—3% PbO, virsta pokostu. PbO su sėmenų aliejum sudaro švino muilą, kuris labai pagreitina aliejaus oksidaciją (kietėjimą). Atsargiai pakaitintas ir sumaišytas su glicerinu į tirštą košelę, geltonasis PbO greitai kietėja (kaip cementas) ir yra vartojamas stiklui ir porcelianui suklijuoti.

Švino dioksidas — PbO_2 pasidaro oksidinant Pb (II) druskas chloru, bromu, hipochloritais arba elektrolitiškai. Pramonėje PbO_2 gauna oksidinant švino acetatą chloro kalkėmis arba tirpinant prask. HNO_3 mišrų švino oksidą — Pb_3O_4:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaCl.OCl + H_2O = PbO_2 + 2CH_3COOH + CaCl_2;$$
$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Tai yra rudi, netirpūs milteliai, lyg sv. apie 9. PbO_2 yra stiprus oksidintojas; šildomas vienas arba su konc. H_2SO_4 atpalaiduoja deguonį, su konc. HCl — chlorą. Trinant jį su degiom medžiagom, užsidega. Ardant PbO_2 rūgštimis, negaunama H_2O_2, nes jis nėra peroksidas, bet tik dioksidas — O = Pb = O. Kaitinant PbO_2 su šarminės prigimties oksidais, pasidaro plumbatai — $M^I_4PbO_4$ (orto), $M^I_2PbO_3$ (meta), $M^I_2Pb(OH)_6$ (hidrokso).

PbO_2 vartojamas kaip oksidintojas, švino akumuliatoriams ir degtukų pramonėje.

Plumbatai. Ortoplumbatai pasidaro lydant PbO_2 su šarminių ar žemės šarminių metalų oksidais. Juos skaido rūgštys ir net anglies dioksidas:

$$Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + PbO_2.$$

Veikiant Na_2O_2 išplaktus vandenyje ortoplumbatus, pasidaro metaplumbatai, pvz. $CaPbO_3$. Lydant švino dioksidą su šarmais, pasidaro heksahidrokso plumbatai, pvz. $K_2Pb(OH)_6$. Visi plumbatai yra nepatvarūs. Vandenyje tirpsta tik šarminių metalų druskos.

Švino akumuliatorius sukaupia elektros energiją įkraunant akumuliatorių ir atiduoda energiją iškraunant. Elektros energijos kiekio kitimas akumuliatoriuje yra cheminės reakcijos padarinys. Akumuliatorių sudaro du elektrodai (dažnai po kelias plokšteles), įmerkti į sieros rūgšties tirpalą (apie 25%). Vienas elektrodas yra padarytas iš koringo švino, o kitas iš PbO_2 savotiškam švino tinkle. Akumuliatoriuje vykstanti reakcija išreiškiama lygtimi:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O \text{ arba}$$
$$Pb + Pb^{++++} = 2Pb^{++}.$$

Vartojant (iškraunant) akumuliatorių, reakcija vyksta dešinėn, o įkraunant — kairėn. Įkrauto akumuliatoriaus įtampa yra apie 2 V. Vartojant akumuliatorių, įtampa ir H_2SO_4 koncentracija puola. H_2SO_4 koncentracija rodo akumuliatoriaus iškrovimo laipsnį. Akumuliatorių įkraunant, prie jo polių prijungiama priešingos krypties didesnė 2 V įtampos srovė ir reakcija varoma atgal. Akumuliatorių įkraunant ir jį vartojant, reikia nugalėti varžą, todėl akumuliatoriuje susidaro 20—25% energijos nuostolių.

Mišrus švino oksidas — Pb_3O_4 gaunamas kaitinant smulkų PbO atvirame ore iki 500° temp. Jo pasidarymą galima vaizduotis taip:

$$2PbO + PbO_2 = Pb_2\,PbO_4.$$

Tuo būdu jis yra švino (II) ortoplumbatas. Tai yra raudoni, netirpūs milteliai; lyg. sv. apie 9, lyd. temp. padidintam spaudime 830°. Kaitinant Pb_3O_4 vakuume (400° temp.), atskyla deguonis. Jo deguonies spaudimas 550° temp. pasiekia $\frac{1}{5}$ at, t. y. deguonies parcialinį spaudimą ore. Dėl tos priežasties Pb_3O_4, kaitinamas ore virš 550° temp., taip pat atskelia deguonį. Pb_3O_4 tirpsta sulydytoje salietroje ir išsikristalina mažomis prizmėmis. Veikiant Pb_3O_4 prask. HNO_3, pasidaro $Pb(NO_3)_2$ ir PbO_2. Yra žinoma ir juoda Pb_3O_4 modifikacija.

Pb_3O_4 vartojamas kaip mineralinis raudonas dažas, nes sumaišytas su pokostu pasižymi didele dengiamąja galia ir apsaugo geležį nuo rūdijimo (korozijos).

Švino hidroksidas — $Pb(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais Pb(II) druskų tirpalus. Tai yra balti, su nepastoviu vandens kiekiu milteliai. Šildant 100° temp., jis nustoja vandens ir virsta raudonuoju PbO, o žemesnėje temperatūroje duoda geltonąjį PbO. Švino hidroksidas yra amfoterinis, bet jo šarminiai savumai yra išreikšti stipriau negu rūgštiniai:

$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^+ + OH^-; \quad K_1 = 4.10^{-5};$$
$$Pb(OH)_2 + HOH \rightleftarrows Pb(OH)_3^- + H^+; \quad K_2 = 10^{-12}.$$

Švino hidroksidas mažai tetirpsta vandenyje ir šarmuose (duoda nepatvarius plumbitus), bet gerai tirpsta rūgštyse duodamas Pb^{++} druskas.

Dvivalenčio švino halogenidai yra patvarūs, o 4-valenčio — nepatvarūs. Pb(II) halogenidai yra mažai tirpūs.

Švino fluoridas — PbF_2 gaunamas tirpinant $PbCO_3$ arba $Pb(OH)_2$ fluoro vandenilio rūgštyje. Tai yra balti, netirpūs milteliai; lyg. sv. 8,24, lyd. temp. 818°, vir. temp. 1292°. PbF_2 žinomas dviejose modifikacijose. Patvari, rombinė modifikacija lėtai virsta 220° temp. kubine.

Švino chloridas — $PbCl_2$ gaunamas tirpinant PbO, bazinį švino karbonatą druskos rūgštyje arba veikiant švino druskas druskos rūgštimi:

$$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O;$$
$$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 + 6HCl = 3PbCl_2 + 2CO_2 + 4H_2O;$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3.$$

Tai yra balti, šiiko blizgesio, rombiniai kristalai; lyg. sv. 5,9, lyd. temp. 498°, vir. temp. 954°. Vandenyje mažai tetirpsta (1% 20° ir 3% 100° temp.), dar mažiau — alkoholyje; geriau tirpsta glicerine (2 : 100). Neblogai tirpsta chloridų ir HCl koncentruotuose tirpaluose, pasidarant $PbCl_4^{--}$ kompleksui. Sulydytas $PbCl_2$ sustingsta į rago pavidalo masę. Švino chloridas lengvai duoda bazinius chloridus, į kuriuos galima žiūrėti kaip į $PbCl_2$ ir PbO arba $Pb(OH)_2$ junginius. Jie randami ir gamtoje, pvz. m e n d i p i t a s — $PbCl_2 . 2PbO$. Veikiant konc. $PbCl_2$ tirpalą kalkėmis, gautas $PbCl_2 . Pb(OH)_2$ junginys vartojamas kaip balti dažai. $PbCl_2$ gamina su piridinu ir tiošlapalu dvigubus junginius.

Švino bromidas — $PbBr_2$ gaunamas panašiai kaip chloridas. Tai yra baltos, šilkinio blizgesio, rombinės adatėlės; lyg. sv. 6,6, lyd. temp. 373°, vir. temp. 916°. Jis susilydo į raudoną skystį, bet sustingęs vėl tampa baltas. Nuo šviesos išskiria švinį ir pajuosta. Iš tirpalų, kuriuose yra daug HBr, kristalinasi $PbBr_2 . 3H_2O$.

Švino jodidas — PbJ_2 pasidaro dedant tirpių jodidų į švino druskų tirpalus. Tai yra netirpios, geltonos nuosėdos; lyg. sv. 6,2, lyd. temp. 412°, vir. temp. apie 900°. Kaitinamas virsta iš pradžių rausvu, vėliau — rudai raudonu, bet atausęs vėl įgyja pirmykštę geltoną spalvą. Jo tirpalai yra bespalviai; tatai aiškinama tuo, kad visos spalvotos molekulės suskyla į bespalvius

Pb^{++} ir J^- ionus. Esant tirpale HJ, išsikristalina $HJ \cdot PbJ_2 \cdot 5H_2O$ sudėties junginys. Žinomos ir kitokios jo dvigubos druskos.

Švino (IV) halogenidai. $PbCl_4$ gaunamas veikiant chloru suspenduotą konc. druskos rūgštyje $PbCl_2$. Tai yra geltonas, ore rūkstąs, nepatvarus skystis; lyg. sv. 3,18 (0°), lyd. temp. apie — 15°. Kiti Pb(IV) halogenidai yra taip pat nepatvarūs. Dvigubos druskos (halogenų plumbatai) yra patvaresnės, jų sudėtis išreiškiama bendra M_2^IPb halog.$_6$ formule.

ĮVAIRIOS ŠVINO DRUSKOS

Švino karbonatas — $PbCO_3$ randamas gamtoje mineralo c e r u s i t o pavidalu. Jisai gaunamas leidžiant CO_2 į prask. švino acetato tirpalą arba pilant švino acetatą ar nitratą į amonio karbonato tirpalą. Tai yra balti, netirpūs vandenyje, bet tirpūs rūgštyse milteliai, lyg. sv. 6,53. Kaitinant karbonatas lengvai skyla:

$$PbCO_3 = PbO + CO_2.$$

300° temp. CO_2 spaudimas pasiekia 1 at.

Veikiant švino druskų tirpalus šarminių metalų karbonatais aukštesnėje temperatūroje, pasidaro bazinis karbonatas — $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$. Tai yra balti, plačiai vartojami švino dažai, vadinamieji š v i n o b a l t a l a s.

Baltieji švino dažai (švino baltalas) — $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ gaminami įvairiais būdais. Tai yra balti, sunkūs milteliai, gerai besijungiantieji su pokostu (aliejum) ir turintieji didelę dengiamąją galią. Nuo H_2S jie iš lėto pajuosta, nes pasidaro juodas PbS. Tasai nepageidaujamas savumas ir jų nuodingumas riboja jų vartojimą. Dažnai vartojamas jų mišinys su $BaSO_4$.

Seniausias, bet ir dabar tebenaudojamas būdas švino baltalui gauti paremtas acto rūgšties, vandens ir CO_2 veikimu į šviną. Susukta į spiralę plona švino skarda dedama į mėšlą ar į kitokias pūvančias medžiagas su trupučiu acto rūgšties. Puvimo šilima garina acto rūgštį, kurios garai paverčia šviną baziniu acetatu.

Puvimo produktas CO_2 paverčia acetatą švino baltalu. Vykstančios reakcijos išreiškiamos šiomis lygtimis:

$$Pb + 2CH_3COOH + \frac{1}{2}O_2 = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O;$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2O = Pb \,.\, OH \,.\, CH_3COO + CH_3COOH;$$

$$6Pb \,.\, OH \,.\, CH_3COO + 2CO_2 = Pb(OH)_2 \,.\, 2PbCO_3 + 3Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O.$$

Naujesniu metodu švino plokštės sukabinamos kameroje, į kurią leidžiami kokso degimo produktai (CO_2) drauge su acto rūgšties garais.

Daroma dar ir taip: PbO tirpinamas karštame švino acetato tirpale. Čia pasidaro bazinis švino acetatas, į kurį leidžiant CO_2 pasidaro švino baltalas.

Gaminant švino baltalą elektrochemiškai, švino anodas merkiamas į NaCl ir Na_2CO_3 mišinio tirpalą. Leidžiant elektros srovę drauge su CO_2 pasidaro švino baltalas:

$$Pb - 2e = Pb^{++};$$

$$3Pb^{++} + 2OH^- + 2CO_3^{--} = Pb(OH)_2 \,.\, 2PbCO_3.$$

Švino nitratas — $Pb(NO_3)_2$ gaunamas tirpinant Pb, PbO ar $PbCO_3$ prask., šiltoje HNO_3. Iš rūgštaus tirpalo kristalinasi dideli, skaidrūs kubiniai kristalai, lyg. sv. 4,53. Jo tirpumas vandenyje kinta su temperatūra:

0°	20°	40°	60°	80°	100°	temp.
38,8	56,5	75	95	115	139	g $Pb(NO_3)_2$/100 g H_2O.

Kaitinamas $Pb(NO_3)_2$ skyla:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

$Pb(NO_3)_2$ lengvai prijungia kitus švino junginius, ypač PbO. Jo tirpalai veikia metalinį šviną, t. y. labai pagreitina koroziją. Švino nitratas vartojamas degtukų pramonėje ir kitiems švino junginiams gauti.

Švino sulfatas — $PbSO_4$ pasidaro dedant prask. H_2SO_4 į švino druskų tirpalus. Tai yra balti, mažai tirpūs milteliai, lyg. sv. apie 6,2. Gamtoje randamas švino sulfatas vadinamas mineralu

anglezitu. $PbSO_4$ mažai tetirpsta vandenyje (40 mg litre), žymiai geriau tirpsta konc., stipriose rūgštyse (HCl, HNO_3, H_2SO_4); skiedžiamas jis vėl iš dalies išsiskiria. Natrio ir amonio acetato tirpalai ir, ypač, amoniakinis amonio tartarato tirpalas tirpina $PbSO_4$. Tuo naudojamasi atskiriant $PbSO_4$ nuo kitų netirpių medžiagų ($BaSO_4$, SiO_2). $PbSO_4$ tirpumas acetatuose ir tartaratuose priklauso nuo kompleksų arba mažai disocijuotų junginių pasidarymo. $PbSO_4$ tirpsta ir konc. šarmuose pasidarant hidroksoplumbitams. $PbSO_4$ pradeda skilti virš 1000° temp. Jisai prijungia PbO virsdamas bazinėmis druskomis; yra žinomos ir jo dvigubos druskos, pvz. $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$. $PbSO_4$ kristalai yra rombinės sistemos, bet yra žinoma jo kita monoklininės sistemos modifikacija.

Švino (IV) sulfatas — $Pb(SO_4)_2$ pasidaro elektrolizinant 80% H_2SO_4 švino elektrodais. Tai yra gelsvi, vandens skaidomi miiteliai. Vykstant hidrolizei, pasidaro bespalvis, tarpinis $Pb(OH)_2.SO_4$ junginys, kuris virsta PbO_2. Atsargiai dedant K_2CO_3 arba $(NH_4)_2CO_3$ į $Pb(SO_4)_2$ tirpalą sieros rūgštyje, išsiskiria netirpios dvigubos $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ ir $K_2Pb(SO_4)_3$ druskos. Švino (IV) sulfatas yra stipresnis oksidintojas negu PbO_2.

Švino sulfidas — PbS pasidaro leidžiant H_2S į švino druskų tirpalus arba tiesiog iš elementų. Dideliais kiekiais randamas gamtoje PbS vadinamas galenitu, lyg. sv. 7,58. Tai yra juoda medžiaga. Kaitinant ore, virsta $PbSO_4$ ir PbO. Švino sulfido ir švino nitrato mišinys užsidega 50° temp. Lydant PbS su soda atvirame ore, pasidaro $PbSO_4$, kuris su likusiu PbS mažai tetirpsta vandenyje (0,8 mg litre); prask. HCl ir H_2SO_4 jis taip pat netirpsta, bet tirpsta HNO_3. Švino sulfido lyd. temp. 1110°; sulydytas PbS minšta bet kuriais santykiais su geležies, vario ir sidabro sulfidais.

Švino sulfidas yra svarbiausioji žaliava švinui gauti. Be to, PbS vartojamas radijo imtuvuose kaip detektorius antenos kintamai srovei išlyginti, nes jo kristalai praleidžia elektros srovę tik viena linkme.

Švino chromatas — $PbCrO_4$ yra geltona, netirpi medžiaga, randama gamtoj mineralo krokoito pavidalu. Jisai pasidaro maišant chromatų ar dichromatų tirpalus su švino druskų tirpalais. Švino dichromatas pasidaro tik tada, kai tirpale yra didelis CrO_3 perteklius.

Švino chromatas tirpsta šarmuose, virsdamas atitinkamais plumbitais. Su kai kuriais šarmais pasidaro netirpus, raudonos spalvos, bazinis chromatas — $PbCrO_4 . PbO$. Gamtoje randamas mineralas melanochroitas yra $PbCrO_4 . 2PbO$ sudėties.

Kaitinamas švino chromatas lengvai atskelia deguonį, todėl jis vartojamas organinėje elementarinėje analizėje kaip oksidintojas. Daug švino chromato suvartojama geltono dažo chromo geltos pavidalu. Bazinis chromatas — chromo rauda — taip pat vartojamas kaip dažas.

Švino cianidas — $Pb(CN)_2$ pasidaro veikiant švino druskų tirpalus cianidų tirpalais. Tai yra balti, netirpūs milteliai. Jis tirpsta rūgštyse skildamas. Su švino halogenidais duoda dvigubas druskas.

Švino rodanidas — $Pb(CNS)_2$ pasidaro maišant švino acetato ir KCNS tirpalus. Tai yra geltoni, mažai tirpūs kristalai. Su švino halogenidais jis duoda dvigubas druskas.

Švino silikatas — pasidaro lydant švino oksidą su silicio dioksidu. Švino ortosilikatas — Pb_2SiO_4 lydosi 740° temp., o metasilikatas — $PbSiO_3$ lydosi 770° temp. Tie švino silikatai sudaro švino stiklo (krištolo) ir daugelio emalių sudedamąją dalį.

Švino oksalatas — PbC_2O_4 pasidaro dedant oksalatų į švino druskų tirpalą. Tai yra balta, mažai tirpi (2 mg 1 litre vandens) druska.

Švino acetatas — $Pb(CH_3COO)_2$ gaunamas tirpinant PbO acto rūgštyje. Tai yra balta druska; lyg. sv. 3,25, lyd. temp. 280°. Jos tirpumas smarkiai kinta su temperatūra:

25°	100° temp.
50	200 g švino acetato/100 g vandens.

Garinant tirpalą išsikristalina monoklininis $Pb(CH_3COO)_2 . 3H_2O$; lyg. sv. 2,5, lyd. temp. 75°. Švino acetatu įmirkytas popierius padegtas gražiai rusena. Vandeniniai švino acetato tirpalai tirpina PbO, nes pasidaro bazinės druskos, pvz. $Pb.OH.CH_3COO$, $Pb_3(OH)_4(CH_3COO)_2$. Švino acetatas prijungia ir kitus švino junginius, ypač halogenidus; su kitais acetatais sudaro dvigubas druskas, pvz. $NaPb(CH_3COO)_3 . 3H_2O$.

Švino acetatas yra nuodingas; dėl saldaus skonio kartais vadinamas švino cukrumi. Jis vartojamas kitiems švino junginiams gauti, dažymo pramonėje ir medicinoje (kompresams).

Yra žinomas ir 4-valenčio švino acetatas. Tai yra baltos adatėlės, lyd. temp. 175°.

Iš analizės. Švino junginiai kaitinami ant anglies su soda palieka kalamą švino ašarėlę. Sisteminėje kokybinėje analizėje švino sulfidas patenka drauge su Hg, Cu, Bi ir Cd sulfidais. Nuo HgS jis atskiriamas tirpinant šiltoje prask. HNO_3 (HgS netirpsta), o nuo kitų metalų — netirpaus $PbSO_4$ pavidalu. Netirpios, švinui būdingos, druskos yra $PbCl_2$ ir PbJ_2.

Mikroanalizėje švinas identifikuojamas $K_2PbCu(NO_2)_6$ pavidalu (juodi kubai).

Kiekybiškai švinas nustatomas netirpaus $PbSO_4$ pavidalu; elektrolizėje nusodinamas ant anodo PbO_2 pavidalu azoto rūgštimi parūgštintame tirpale.

Maži švino kiekiai nustatomi kolorimetriškai iš suspenduoto PbS rudos spalvos intensyvumo.

7. TITANAS

Titanas aptiktas 1789 m. minerale ilmenite ir buvo pavadintas menascinu. 1795 m. buvo rastas naujas elementas minerale r u t i l e ir pavadintas titanu.

Kiek vėliau buvo nustatyta menascino ir titano tapatybė. Dėl didelės titano traukos į deguonį ilgą laiką nepavyko gauti palaido titano. Tik 1910 m., redukuojant $TiCl_4$ natriu, buvo gautas palaidas metalas.

Titanas yra, palyginti, neretas elementas; jisai sudaro apie 0,58% žemės plutos, bet jo mineralai retai randami didesniais kiekiais. Nedidelių priemaišų pavidalu titanas randamas beveik visose kalnų padermėse, molyje, smėlyje, augalų pelenuose, meteorituose ir t. t. Titano pramonei svarbūs mineralai yra r u t i l a s — TiO_2, i l m e n i t a s — $FeTiO_3$ ir titano magnetitai, t. y. geležies mineralai su nemažomis TiO_2 priemaišomis (net iki 25%). Yra žinomi ir kiti titano mineralai, pvz. p e r o v s k i t a s — $(Ca, Fe)TiO_3$, t i t a n i t a s — $CaO . TiO_2 . SiO_2$ ir kiti. Titano mineralai randami Pietų Urale, Norvegijoje, Šiaurės Amerikoje ir kitur.

Gavimas. Titanas ir jo junginiai gaunami iš rutilo, ilmenito arba titano magnetitų. Tie mineralai suardomi lydant juos su šarmais, šarminių metalų karbonatais arba $KHSO_4$. Kartais veikiama karšta (100° temp.) sieros rūgštimi:

$$FeO . TiO_2 + 3H_2SO_4 = FeSO_4 + Ti(SO_4)_2 + 3H_2O.$$

Palaidas titanas gaunamas redukuojant $TiCl_4$ natriu arba TiO_2 anglimi elektros krosnyje, neprileidžiant oro. Daug sunkumų sudaro geležies atskyrimas nuo titano.

Savumai. Kompaktinis titanas yra sidabro spalvos, kietas metalas; lyg. sv. 4,49, lyd. temp. 1880°. Jis atsparus orui tik kambario temperatūroje, o šildomas reaguoja su deguoniu (TiO_2) ir su azotu (TiN):

$$Ti + O_2 = TiO_2 + 218\ kkal.$$

100° temperatūroje titanas pradeda skaidyti vandenį:

$$Ti + 2H_2O = TiO_2 + 2H_2.$$

Titanas užsidega azoto atmosferoje 800° temperatūroje (TiN). Kaitinant anglies ir titano mišinį azoto atmosferoje, pasidaro savotiškas Ti_5CN_4 sudėties junginys. Su halogenais titanas gamina tetrahalogenidus. Titanas reaguoja su stipriomis rūgštimis. HCl ir H_2SO_4 duoda titano (III) druskas, o azoto rūgštis — titano metarūgštį:

$$2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2;$$
$$2Ti + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2;$$
$$Ti + 4HNO_3 = H_2TiO_3 + 4NO_2.$$

Tirpstant titanui konc. H_2SO_4, atsipalaiduoja SO_2. Patsai titanas, kaip ir jo netirpūs junginiai, lengviausiai ištirpsta HF rūgštyje. Titanas tirpsta ir šarmuose.

Vartojimas. Titanas vartojamas metalurgijoje, gaminant aukštos kokybės plieną. Jis pašalina iš sulydyto metalo deguonį ir azotą ir neleidžia pasidaryti dujų burbuliukams metalui stingstant. Plienas su trupučiu titano yra tvirtas ir elastingas. Metalurgijoje vartojamas ne grynas titanas, bet jo lydinys su Fe (iki 25% Ti). Tasai lydinys gaunamas redukuojant rutilą anglimi arba aliuminiu, esant geležiai. Pramonėje titanas vartojamas katalizatoriumi, ypač azoto junginiams gauti. Titano junginiai vartojami kandikais dažų pramonėje, kaip priemaišos ugniai atsparių medžiagų gamyboje, stiklo gamyboje ir net medicinoje.

Titano junginiai. Titanas savo junginiuose esti 2-, 3- ir 4-valentis teigiamas. Keturvalenčio titano junginiai yra patvariausi ir titanui būdingi. Šarminė metalo prigimtis mažėja didėjant valentingumui.

Dvivalenčio titano junginiai yra panašūs į atitinkamus V, Cr ir Fe junginius. Jie lengvai oksidinasi ir virsta 3- ir 4-valenčio Ti junginiais. Todėl jie yra stiprūs reduktoriai; juos grynus gauti yra sunku. Jie gaunami veikiant Ti(IV) junginius stipriais reduktoriais.

Trivalenčio Ti junginiai gaunami redukuojant atitinkamus Ti(IV) junginius. Jie yra panašūs į atitinkamus V ir Cr junginius. Titano (III) halogenidai žinomi žalių ir violetinių izomerų pavidalu; sulfatas gamina alūnus. Ti^{+++} yra stiprus reduktorius, stipresnis už Sn^{++}.

Keturvalenčio titano junginiai yra patvarūs ir gausūs. Ti^{++++} lengvai hidrolizinasi, todėl yra žinomi titanilo — TiO^{++} junginiai. Ti^{++++} yra linkęs gaminti kompleksinius anionus, pvz. TiF_6^{--}.

Titano nitridas — TiN pasidaro leidžiant azotą į smulkų titaną 800° temp. Be to, jisai pasidaro redukuojant Ti(IV) junginius azoto arba NH_3 atmosferoje, taip pat šildant $TiCl_4$ amoniako srovėje:

$$3TiCl_4 + 16NH_3 = 3TiN + \frac{1}{2} N_2 + 12NH_4Cl.$$

Tai yra labai kieti (apie 9 Moso skalėje), bronzos spalvos milteliai. Jisai skyla šildomas su šarmais arba su vandens garais ir atpalaiduoja NH_3:

$$2TiN + 4KOH + 2H_2O = 2K_2TiO_3 + 2NH_3 + H_2;$$
$$2TiN + 4H_2O = 2TiO_2 + 2NH_3 + H_2.$$

Titano karbidas — TiC pasidaro kaitinant TiO_2 ir C elektros krosnyje (apie 3500° temp.). Tai yra kieta, metalo išvaizdos, aukštos lyd. temp. (3140°), gana reaktinga medžiaga. Jis reaguoja su rūgštimis, o aukštoje temperatūroje reaguoja su chloru, deguoniu, azotu ir t. t. Vartojamas metalurgijoje, nes labai padidina lydinių kietumą.

Perdirbant aukštakrosnėse geležies mineralus, turinčius titano priemaišų, pasidaro bronzos spalvos kubiniai Ti_5CN_4 kristalai, lyg. sv. 4,3. Tasai junginys netirpsta rūgštyse, kaitinamas chloro srovėje virsta $TiCl_4$. Iki 1849 m. tasai junginys buvo laikomas palaidu titanu.

Titano oksidai. Yra žinomi trys titano oksidai. Ti(II) ir Ti(III) oksidai yra nepatvarūs, o Ti(IV) oksidas yra labai patvarus ir titanui būdingas junginys.

Titano oksidas — TiO gaunamas redukuojant titano dioksidą anglimi, cinku arba magniu:

$$TiO_2 + C = CO + TiO.$$

Tai yra šarminės prigimties, greitai besioksidinanti, ruda medžiaga.

Titano trioksidas — Ti_2O_3 pasidaro kaitinant (1000° temp.) TiO_2 vandenilio srovėje. Tai yra tamsiai violetinė, kristalinė, šarminės prigimties medžiaga. Vandenyje beveik netirpsta, ore oksidinasi.

Titano dioksidas — TiO_2 yra visų dažniausiai randamas titano mineralas, žinomas trijose modifikacijose: rutilo, atanazo ir brukito. Tos modifikacijos skiriasi kristalų forma ir kitais savumais, bet visos lydosi 1560° temperatūroje. Ardant titano mineralus, titanas išskiriamas TiO_2 pavidalu. Jisai gaunamas baltų miltelių (karšti — geltoni) pavidalu, kaitinant hidroksidą arba lakių deguoninių rūgščių titano druskas. Kaitinamas H_2 srovėje TiO_2 redukuojasi iki Ti_2O_3. Vandenyje ir prask. rūgštyse jis netirpsta. Karšta konc. H_2SO_4 iš lėto paverčia jį $Ti(SO_4)_2$ arba $TiOSO_4$. TiO_2 ištirpsta lydant su $KHSO_4$:

$$TiO_2 + 4KHSO_4 = Ti(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

TiO_2 yra amfoterinis junginys, jo rūgštiniai savumai yra šiek tiek stipresni už šarminius; lydomas su šarmais ir šarminių metalų karbonatais jis gamina titanatus.

TiO_2 plačiai vartojamas kaip baltas dažas, nes yra nenuodingas, turi didelę dengiamąją galią ir yra atsparus chemikalams. Dėl aukštos lydymosi temperatūros vartojamas ugniai atsparioms medžiagoms, emalėms ir sunkiai lydomam stiklui gaminti.

Titano hidroksidai. Yra žinomi trys titano hidroksidai, savo savumais atitinkantieji oksidus. Hidroksidų sudėtis, vandens kiekio atžvilgiu, priklauso nuo jų gavimo būdo. Ti(II) ir Ti(III) hidroksidai yra nepatvarūs ir lengvai oksidinasi iki Ti(IV) hidroksido.

Titano (II) hidroksidas — $Ti(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku Ti^{++} druskas. Tai yra šarminės prigimties, tamsios nuosėdos. Ore lengvai oksidinasi ir tampa iš pradžių violetinės, o paskiau bespalvės:

$$2Ti(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Ti(OH)_3;$$

$$2Ti(OH)_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Ti(OH)_4.$$

Titano (III) hidroksidas — $Ti_2O_3 . nH_2O$ pasidaro veikiant šarmais Ti^{+++} druskas. Ore oksidinasi išskirdamas H_2O_2, o plaunant vandeniu, atpalaiduoja H_2:

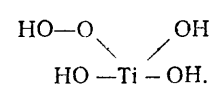
$$2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2;$$

$$2Ti(OH)_3 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2.$$

Jis yra stiprus reduktorius — redukuoja nitratus iki amoniako.

Titano (IV) hidroksidai, priklausomai nuo gavimo sąlygų, turi skirtingą vandens kiekį, išvaizdą ir tirpumą rūgštyse. Tuo atžvilgiu jie yra panašūs į alavo rūgštį. Veikiant titano druskų tirpalus šarmais, amoniaku ar karbonatais kambario temperatūroje, pasidaro alfa arba titano ortorūgštis — $Ti(OH)_4 . nH_2O$. Tai yra balta, amorfinė, netirpi vandenyje, bet lengvai duodanti koloidinius tirpalus, prask. rūgštyse tirpi medžiaga. Ortorūgštis virinama vandenyje arba ilgai stovėdama ore, virsta patvaresne metarūgštimi. Titano metarūgštis pasidaro hidrolizinantis titano sulfatui. Tai yra balta, prask. rūgštyse netirpi medžiaga. Ji pamažu ištirpsta šildant konc. sieros rūgštyje. Keliant iš lėto ortorūgšties temperatūrą, ji staiga įkaista, nes virsta kristaline. Tokių savumų turi ir kitų metalų oksidai (Nb, Ta). Rentgenografiškai nustatyta, kad titano metarūgštis turi mikrokristalinę struktūrą. Titano hidroksidai yra amfoterinės medžiagos su stipriau išreikštais šarminiais savumais. Ortorūgštis sunkiai tetirpsta šarmuose, o meta — visai netirpsta.

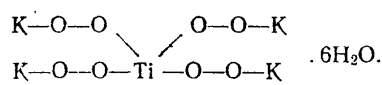
Titano perrūgštė — H_4TiO_5 pasidaro dedant į titano (IV) druskas H_2O_2 ir amoniako. Jos tirpalas esti oranžinės raudonos spalvos; sausa ji — rudai geltona. Jai priskiriama tokia struktūra:



Kiti hidroksidai taip pat pakeičiami —O—O— grupėmis, pasidarant kitokios sudėties perrūgštėms. Titano perrūgštės yra stipresnės rūgštys už titano orto- ir metarūgštis. Jos yra stiprūs oksidintojai.

Titanatai žinomi dviejų tipų, būtent: $M_2^I TiO_3$ ir $M_4^I TiO_4$. Visi titanatai labai lengvai hidrolizinasi; tai panaudojama titanui nuo Al ir Cr atskirti. Gamtoje randami mineralai perovskitas — $CaTiO_3$ ir ilmenitas — $FeTiO_3$ yra kalcio ir geležies titanatai. TiO_2 gali pakeisti SiO_2; tokį pavyzdį duoda gamtoje randamas titanitas — $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. Tai yra disilikatas, kuriame viena SiO_2 grupė yra pakeista TiO_2 grupe.

Pertitanatai yra patvaresni už titanatus. Žinomai kalio druskai — $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$ priskiriama ši struktūra:



Titano halogenidai. Yra žinomi Ti(II), Ti(III) ir Ti(IV) halogenidai. Ti(II) ir Ti(III) halogenidai yra stiprūs reduktoriai, todėl lengvai oksidinasi iki Ti(IV) junginių.

Titano dichloridas — $TiCl_2$ pasidaro redukuojant natrio amalgamą $TiCl_4$. Tai yra juoda medžiaga, tirpstanti vandenyje ir alkoholyje. Ore tirpalas tuojau oksidinasi, virsdamas rudu, violetiniu ir pagaliau bespalviu ($Ti^{++} \rightarrow Ti^{+++} \rightarrow Ti^{++++}$).

Titano (III) halogenidai pasidaro redukuojant atitinkamas Ti^{++++} druskas vandeniliu, jų tirpalus — cinku arba tirpstant titanui atitinkamoje rūgštyje. Žinomi violetiniai ir žali izomerai. Violetiniam $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ priskiriama $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ sudėtis. Žaliasis izomeras gaunamas aušinant konc. violetinio izomero tirpalą ir dedant eterio; jo sudėtis reiškiama $[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl$ formule. Titano (III) bromidas ir jodidas yra nepatvarūs. Titano (III) halogenidai su atitinkamais šarminių metalų halogenidais duoda dvigubas druskas. Titano trichlorido tirpalas vartojamas analizinėje chemijoje kaip stiprus reduktorius.

Titano tetrafluoridas — TiF_4 pasidaro veikiant titaną ir titano karbidą fluoru arba kaitinant titaną HF srovėje. Tai yra purūs, balti milteliai (vir. temp. 284°), nereaguojantieji su O_2, H_2, N_2, HCl ir t. t. Su sieros vandeniliu raudonoje kaitroje jis duoda titano disulfidą:

$$TiF_4 + 2H_2S = TiS_2 + 4HF.$$

Šarminiai metalai ir magnis jau žemoje temperatūroje išstumia titaną iš tetrafluorido, o Ca, Fe, Al išstumia titaną tik kaitinant. Titano tetrafluoridas yra labai higroskopinis; tirpdamas — įkaista, iš vandens kristalinasi $TiF_4 . 2H_2O$ pavidalu, o pakartotinai garinant, virsta bazinė druska. Su šarminių metalų fluoridais duoda dvigubas druskas (K_2TiF_6, Cs_2TiF_6, Rb_2TiF_6); jos turi būdingas kristalų formas ir vartojamos tiems metalams identifikuoti.

Titano tetrachloridas — $TiCl_4$ gaunamas veikiant chloru titaną arba kaitinant chloro srovėje TiO_2 ir anglies mišinį. Tai yra bespalvis, judrus skystis; lyg. sv. 1,76, lyd. temp. —23°, vir. temp. 136,5°. Drėgname ore jis hidrolizinasi ir rūksta:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl.$$

Atšaldytame vandenyje $TiCl_4$ ištirpsta. Su NH_3, PCl_3 ir PCl_5 duoda prijungimo produktus: $TiCl_4 . 6NH_3$, $TiCl_4 . 8NH_3$, $TiCl_4 . PCl_3$, $TiCl_4 . PCl_5$, $TiCl_4 . POCl_3$ ir kitus. $TiCl_4$ tirpsta konc. HCl nusidažydamas geltona spalva (H_2TiCl_6). Skiedžiant tirpalą, išnyksta spalva, nes $TiCl_6^{--}$ kompleksas suskyla.

Titano tetrabromidas — $TiBr_4$ pasidaro leidžiant Br garus į įkaitintą TiO_2 ir C mišinį. Tai yra higroskopiniai kristalai; lyg. sv. 2,6, lyd. temp. 39°, vir. temp. 230°. $TiBr_4$ vandeniniai, alkoholiniai ir eteriniai tirpalai yra geltonos spalvos. Nuo HBr nusidažo raudonai ($TiBr_6^{--}$). Yra žinomos ir atitinkamos kompleksinės druskos, pvz. $(NH_4)_2TiBr_6$.

Titano tetrajodidas — TiJ_4 pasidaro leidžiant jodo garus į įkaitintą titaną. Tai yra raudonai ruda, kristalinė medžiaga; lyd. temp. 150°, vir. temp. 360°. Tirpsta konc. HJ tirpale įgydamas raudoną spalvą.

Titano sulfatai. Yra žinomi 3- ir 4-valenčio Ti sulfatai. Titano (III) sulfatas yra patvaresnis negu atitinkami halogenidai.

Titano (III) sulfatas. Elektrolitiškai redukuojant Ti(IV) sulfatą, pasidaro tamsiai violetinis tirpalas. Iš tirpalo kristalinasi violetiniai, rūgštaus sulfato kristalai — $3Ti_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 25H_2O$, kuriuos šildant konc. sieros rūgštyje, gaunama bevandenė, žalia $Ti_2(SO_4)_3$ druska, netirpi vandenyje, alkoholyje ir konc. sieros rūgštyje, bet tirpi prask. sieros rūgštyje. Yra žinomi cezio ir rubidžio alūnai — raudonas $RbTi(SO_4)_2 . 12H_2O$ ir rausvai violetinis $CsTi(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Titano (IV) sulfatas žinomas titanilo — TiO^{++} sulfato — $TiOSO_4$ ir kompleksinių sulfatų $M_2Ti(SO_4)_3$ pavidalu. Titano sulfatas gaunamas garinant H_2SO_4 su TiO_2. Titanilo sulfatas yra balti, tirpūs šaltame ir skylantieji šiltame vandenyje milteliai:

$$TiOSO_4 + H_2O = TiO_2 + H_2SO_4.$$

Titanilo sulfatas gamina kompleksines druskas, pvz. $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 . H_2O$.

Titano sulfidai yra patvarios medžiagos. Ti(II) ir Ti(III) sulfidai gaunami iš titano disulfido.

Titano sulfidas — TiS pasidaro šildant H_2 srovėje TiS_2 arba Ti_2S_3. Tai yra metalinės išvaizdos, raudona, ore patvari medžiaga. Kaitinamas ore sulfidas virsta TiO_2. Prask. rūgštys neveikia TiS. Konc. HNO_3 ir HNO_3 bei HCl mišinys iš lėto tirpina TiS.

Titano (III) sulfidas — Ti_2S_3 pasidaro kaitinant TiS_2 vandenilio arba azoto srovėje:

$$2TiS_2 = Ti_2S_3 + S.$$

Tai yra tamsūs, patvarūs milteliai.

Titano disulfidas — TiS_2 pasidaro leidžiant įkaitintu porceliano-niu vamzdžiu $TiCl_4$ ir H_2S mišinį:

$$TiCl_4 + 2H_2S = TiS_2 + 4HCl.$$

Žemoje temperatūroje reakcija vyksta taip:

$$TiCl_4 + H_2S = TiCl_2 + 2HCl + S.$$

TiS_2 yra geltonos, ore ir vandenyje patvarios plokštelės. Kaitinamos ore jos virsta TiO_2, o H_2S srovėje tampa Ti_2S_3 ir TiS. Vanduo, prask. HCl ir H_2SO_4 TiS_2 neveikia; HNO_3 ir karšta konc. H_2SO_4 išskiria sierą. Karšti šarmų tirpalai paverčia jį titanatais:

$$TiS_2 + 6KOH = K_2TiO_3 + 2K_2S + 3H_2O.$$

Iš analizės. Titanas atskiriamas nuo kitų metalų, panaudojant jo druskų hidrolizę ir tirpinant $Ti(OH)_4$ salicilo rūgštyje — $C_6H_4 . OH . COOH$ arba salicilatuose (pasidaro kompleksai).

Titanas identifikuojamas kokybiškai iš geltonų ar oranžinių pertitanatų pasidarymo, oksidinant titano druskų tirpalus H_2O_2 ir kitokiomis reakcijomis.

Kiekybiškai titanas nustatomas (svorio būdu) pasveriant jį TiO_2 pavidalu, o voliumetriškai — Ti^{++++} redukuojamas cinku iki Ti^{+++}, kuris ir nutitruojamas permanganatu. Kolorimetriškai titanas nustatomas hidroperoksidu iš pasidariusių pertitanatų spalvos intensyvumo.

8. CIRKONIS

Cirkonis nėra retas elementas, nes jo kiekis žemės plutoje siekia apie 0,02%, bet jo mineralai retai randami didesniais kiekiais. Cirkonis yra rastas 1789 m. minerale cirkonė. Palaidas cirkonis gautas 1824 m.

Gamtoje cirkonis randamas dioksido ir silikatų pavidalu. Svarbiausi cirkonio mineralai yra badelitas — ZrO_2, cirkonas — $ZrSiO_4$ ir painios sudėties evdialitas. Cirkonio mineralai randami Kolos pusiasalyje, Ceilone, Brazilijoje ir kitur. Kai kurios mineralo cirkono atmainos yra vartojamos papuošalams kaip brangakmeniai. Visuose cirkonio mineraluose yra hafnio priemaišų.

Gavimas. Perdirbant cirkonio mineralus, cirkonis visų pirma sukoncentruojamas įvairiomis mechaninėmis priemonėmis. Cirkonio mineralai yra chemiškai atsparūs, jie suardomi lydant su šarmais, šarminių metalų karbonatais, KHF_2 ir pan. Evdialitą suardo ir mineralinės rūgštys. Palaidas Zr gaunamas redukuojant K_2ZrF_6 kaliu arba $ZrCl_4$ natriu. Taip gaunamas smulkus Zr. Redukuojant ZrO_2 anglimi po spaudimu gaunamas kompaktinis metalas.

Savumai. Smulkus cirkonis yra pilkai juodas. Kompaktinis cirkonis yra plieno išvaizdos, kietas (7—8) metalas. Ne visai grynas Zr yra trapus, o grynas — kalus; blogas elektros laidininkas; lyg. sv. 6,5, lyd. temp. 1930°, specif. šil. 0,0804. Cirkonio aktingumas labai priklauso nuo temperatūros ir smulkumo. Smulkus Zr lengvai oksidinasi, o kompaktinis oksidinasi kaitinant ir tai tik iš paviršiaus. Zr trauka į deguonį yra tiek didelė, kad jis redukuoja Cu, Pb, Si, Ti ir B oksidus. Aukštesnėje temperatūroje Zr jungiasi su halogenais, S, C, Si ir B. 1000° temp. jungiasi su azotu. Žemiau 700° temp. sugeria H_2, bet aukštesnėje temperatūroje vėl jį atpalaiduoja. Vanduo ir prask. HCl, H_2SO_4 ir HNO_3 Zr beveik neveikia, net šildant. Zr lengvai tirpsta HCl ir HNO_3 mišinyje arba HF. Iš sulydytų šarmų Zr išstumia vandenilį:

$$Zr + 4NaOH = Na_4ZrO_4 + 2H_2.$$

Su daugeliu metalų Zr duoda lydinius ir net junginius, pvz. Fe_3Zr_2.

Vartojimas. Cirkonio reikšmė metalurgijoje visą laiką didėja. Čia jisai vartojamas lydinyje su geležim (iki 20% Zr). Tasai lydinys gaunamas redukuojant ZrO_2 anglimi, esant geležiai. Metalurgijoj Zr vartojamas azotui suimti (lydiniuose). Be to, cirkonis vartojamas kietiems ir chemiškai atspariems lydiniams gaminti; pvz. Zr ir Co arba Ni lydinys ne tik nerūdija, bet yra atsparus rūgštims ir šarmams.

ZrO_2 vartojamas emalėms ir ugniai atsparioms medžiagoms gaminti, o cirkonio karbido milteliai vartojami šlifavimui.

Cirkonio junginiai. Cirkonis gamina bespalvį Zr^{++++}. Cirkonio druskos mažiau hidrolizinasi už atitinkamas titano druskas. Žinomos cirkonilo ZrO^{++} ir dicirkonilo $Zr_2O_3^{++}$ druskos. Be to, cirkonis sudaro anionus: ZrO_3^{--} ir ZrO_4^{----}. Keturvalenčio cirkonio druskos lengvai sudaro kompleksus.

Yra žinomi 2-valenčio ir 3-valenčio cirkonio junginiai, bet jie labai nepatvarūs.

Cirkonio nitridai. ZrN pasidaro tiesiai iš elementų. Redukuojant cirkonio junginius iki palaido metalo, esant azotui, visuomet pasidaro ir ZrN. Tai yra metalinės išvaizdos, kieti, chemiškai atsparūs kristalai, lyd. temp. 2955°. Kaitinant $ZrCl_4$ amoniako srovėje pasidaro nitridas Zr_3N_4 sudėties. Tai yra bronzos išvaizdos, labai neaktingi kristalai.

Cirkonio karbidas — ZrC pasidaro kaitinant Zr ir C elektros krosnyje arba redukuojant anglimi cirkonio junginius. Tai yra kieti, elektros srovei laidūs, pilkai juodi kristalai, lyd. temp. 3422°. Aukštoje temperatūroje jis yra aktingas, pvz. užsidega deguonies atmosferoje raudonoj kaitroj ir reaguoja su azotu:

$$ZrC + 2O_2 = ZrO_2 + CO_2;$$
$$2ZrC + N_2 = 2ZrN + 2C.$$

Su halogenais reaguoja jau apie 300° temp. Rūgštys jį skaido. Sulydytas tirpina anglį, kurią išskiria (aušdamas) grafito pavidalu. ZrC vartojamas šlifavimui.

Cirkonio dioksidas — ZrO_2 gaunamas kaitinant cirkonio hidroksidą arba jo druskas, pvz. nitratą, karbonatą, oksalatą ir pan. Tai yra balti, netirpūs milteliai, lyd. temp. 2880°. Mažai kaitintas ZrO_2 tirpsta mineralinėse rūgštyse, bet iškaitintas aukštoje temperatūroje betirpsta tik HF ir šiek tiek konc. H_2SO_4. Lydant ZrO_2 su šarmais ar karbonatais pasidaro cirkonatai:

$$ZrO_2 + Na_2CO_3 = Na_2ZrO_3 + CO_2.$$

Įkaitęs ZrO_2 labai stipriai šviečia, ypač šviečiamosioms dujoms ar H_2 degant deguonyje. Tuo paremtas ZrO_2 naudojimas mikrofotografijoj ir projekciniuose aparatuose intensingam apšvietimui gauti. ZrO_2 plačiai vartojamas ugniai atsparių medžiagų gamyboj, nes turi aukštą lydymosi temperatūrą ir mažą plėtimosi koeficientą. Jisai vartojamas emalių ir stiklo gamyboje mechaniniams gaminių savumams pegerinti. Medicinoj (rentgenogramoms) vartoja ZrO_2 vietoje bario sulfato.

Cirkonio hidroksidas — $ZrO_2 . nH_2O$ pasidaro veikiant cirkonio druskų tirpalus amoniaku arba šarmais. Tai yra baltos nuosėdos, kurių savumai ir net išvaizda priklauso nuo gavimo sąlygų. Žemoj temperatūroj pasidaręs hidroksidas lengvai gamina koloidinius tirpalus, tirpsta prask. rūgštyse, bet netirpsta šarmuose, absorbuoja oro CO_2 ir fosforo rūgštį. Toji cirkonio hidroksido modifikacija dažnai vadinama cirkonio ortorūgštimi; jai priskiriama $Zr(OH)_4 . nH_2O$ formulė. Laikomas vandenyje, ypač šildant, ortohidratas „sensta", t. y. netenka dalies vandens ir virsta mažiau tirpia metarūgštimi — $ZrO(OH)_2 . nH_2O$. Ortohidroksidas, šildomas 100° temp., virsta $ZrO_2 . H_2O$, o arti 300° temp., atskirus visam vandeniui, ZrO_2 staiga įkaista, nes virsta kristaline modifikacija. Metarūgštis to savumo neturi.

Aplamai, cirkonio hidroksidas yra amfoterinis, bet jo šarminiai savumai yra stipriau išreikšti negu rūgštiniai.

Cirkonatai yra žinomi $M_4^I ZrO_4$ ir $M_2^I ZrO_3$ tipų. Jie gaunami lydant ZrO_2 su šarmais. Didžioji cirkonatų dauguma tirpsta vandenyje; jų tirpalai yra labai smarkiai hidrolizinti. Yra žinomos ir cirkonio heteropolirūgščių druskos.

Cirkonio perrūgštės yra panašios į atitinkamus titano junginius. Jas galima vaizduotis kaip Zr hidroksidą, kuriame OH yra pakeista —O—O— grupe. Tokiam pakeitimui įvykus, rūgšties stiprumas padidėja. $HOOZr(OH)_3$ išsiskiria baltų nuosėdų pavidalu, dedant H_2O_2 į rūgštų ar neutraių cirkonio sulfatą arba acetatą (hidrolizės produktas). Cirkonio perdruskės yra net tirpale patvarios, iš tirpalo jos išsiskiria dedant alkoholio. Jos visos yra stiprūs oksidintojai.

Cirkonio fluoridas — ZrF_4 pasidaro šildant ZrO_2 su amonio hidrofluoridu:

$$ZrO_2 + 2NH_4HF_2 = ZrF_4 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Tai yra balti, lakūs, mažai tirpūs kristalai. Jie tirpsta HF rūgštyje. Tirpalą

garinant, išsiskiria $H_2ZrOF_4 . 2H_2O$. Yra žinomos kompleksinės M_2ZrF_6 ir M_4ZrF_8 tipų druskos. Svarbi yra K_2ZrF_6 druska, pasidaranti lydant ZrO_2 su KHF_2. Toji druska naudojama cirkonio preparatams valyti.

Cirkonio chloridas — $ZrCl_4$ gaunamas kaitinant cirkonį chloro ar HCl srovėje. Tai yra ore rūkstantieji kristalai, žinomi tik be vandens, nes tirpale visiškai hidrolizinasi. Garinant cirkonio hidroksido tirpalą druskos rūgštyje, gaunama bazinė cirkonilo druska $ZrOCl_2 . 8H_2O$, tirpi vandenyje ir alkoholyje. Bevandenė druska $ZrOCl_2$ pasidaro šildant $ZrCl_4$ deguonies srovėje.

Cirkonio bromidas — $ZrBr_4$ ir ZrJ_4 yra panašūs į chloridą.

Cirkonio nitratas — $Zr(NO_3)_4 . 5H_2O$ pasidaro higroskopinių, permatomų kristalų pavidalu, garinant vakuume (ant P_2O_5) cirkonio hidroksido tirpalą azoto rūgštyje. Garinant 75° temp., pasidaro baltas, tirpus $ZrO(NO_3)_2 . 2H_2O$. Dedant eterio į cirkonilo nitrato alkoholinį tirpalą, išsiskiria $Zr_2O_3(NO_3)_2 . 5H_2O$.

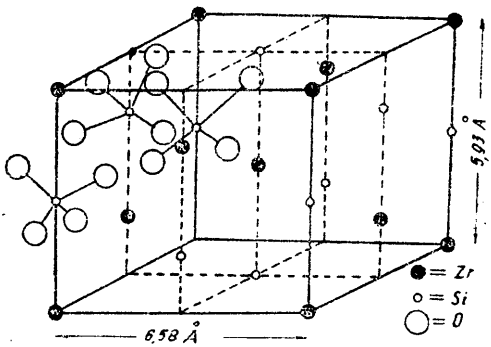
Cirkonio sulfatas — $Zr(SO_4)_2$ gaunamas šildant ZrO_2 arba $ZrCl_4$ konc. sieros rūgštyje. Tai yra tirpūs, balti kristalai. Garinant tirpalą, išsiskiria $Zr(SO_4)_2 . 4H_2O$, o skiedžiant tirpalą, išsiskiria bazinė $4ZrO_2 . 3SO_3 . 14H_2O$ sudėties balta druska. Cirkonio sulfato tirpalai turi rūgščią reakciją. Elektrolizinant sulfatą, cirkonis išsiskiria ne prie katodo, bet prie anodo, todėl manoma, kad cirkonio sulfato tirpale esti kompleksinė cirkonilo sieros rūgštis — $H_2[ZrO(SO_4)_2] . 3H_2O$. Yra žinomos $M_2[ZrO(SO_4)_3] . nH_2O$ ir $M_4[Zr(SO_4)_4] . nH_2O$ tipų druskos. Iš tų druskų svarbiausia yra $K_4Zr(SO_4)_4 . nH_2O$, nes jos pavidalu galima išskirti visą cirkonį iš sulfato tirpalo, pridedant K_2SO_4; mat kalio sulfato tirpale toji druska netirpsta.

Cirkonio sulfidas — ZrS_2 pasidaro veikiant CS_2 garais raudonai įkaitintą ZrO_2. Tai yra plieno spalvos, HCl ir H_2SO_4 netirpūs kristalai. Kaitinamas deguonyje, jis virsta ZrO_2, o azoto rūgštis jį paverčia cirkonio metarūgštimi.

Cirkonio fosfatas. Veikiant fosfatais cirkonio druskų tirpalus, išsiskiria baltas, amorfinis cirkonio fosfatas, netirpus vidutiniškai koncentruotose stipriose rūgštyse. Tatai panaudojama atskiriant cirkonį nuo kitų metalų. Cirkonio fosfato sudėtis nėra galutinai nustatyta.

Cirkonilo oksalatas — $ZrO . C_2O_4$ išsiskiria iš cirkonio druskų tirpalų dedant oksalatų. Tai yra balti kristalai, tirpūs oksalo rūgšties ir oksalatų pertekliuje, pasidarant kompleksiniams junginiams, pvz. $H_4[ZrO(C_2O_4)_3] . 7H_2O$.

Cirkonio silikatas — $ZrSiO_4$ randamas beveik visose vulkaninėse paderinėse mineralo cirkono pavidalu. Jo gražios atmainos vartojamos kaip brangakmeniai, pvz. gelsvai raudonas g i a c i n t a s. Cirkono kietumas 7,5, lyg. sv. 4,2 —4,8 (didesnis negu kitų brangakmenių). Elementarinė cirkono gardelė duota *41* pav.



41 pav. Cirkono gardelė

Iš analizės. Daugelis cirkonio reakcijų yra panašios į lantanidų reakcijas. Cirkonis atskiriamas nuo lantanidų panaudojant jo dvigubų oksalatų tirpumą.

Cirkonis kokybiškai identifikuojamas kalio tetraoksalo cirkonato pavidalu arba iš kurkumos popierėlio spalvos pakitimo. Kurkumos popierėlis, suvilgytas H_2SO_4 parūgštintu cirkonio druskų tirpalu ir išdžiovintas, nusidažo raudonai ruda spalva.

Kiekybiškai cirkonis nustatomas nusodinus amoniaku jo hidroksidą, kuris kaitinant paverčiamas ZrO_2 ir pasveriamas.

9. HAFNIS

Hafnis atrastas 1923 m. cirkonio mineraluose. Jisai sudaro apie 0,0025% žemės plutos. Hafnio mineralai nežinomi. Jisai randamas cirkonio mineraluose kartais net iki 20%. Dažniausiai hafnis sudaro apie 5% cirkonio mineralų, iš kurių jisai ir gaunamas. Gryno hafnio preparatai labai sunkiai gaunami, nes hafnio junginiai yra panašūs į kitų elementų, ypač į cirkonio junginius, todėl juos sunku atskirti. Hafnis atskiriamas nuo cirkonio frakciniai kristalinant kompleksinius fluoridus arba dvigubus oksalatus (Na druskas). Tų hafnio druskų tirpumas yra didesnis negu cirkonio druskų. Palaidas hafnis gaunamas redukuojant jo chloridą natriu.

Hafnio savumai ir vartojimas. Hafnis turi plieno išvaizdą; lyg. sv. 12,1, lyd. temp. 2227°, vir. temp. apie 3200°. Aukštoje temperatūroje hafnis yra aktingas, jisai jungiasi su daugeliu elementų, pvz. su O_2, N_2, halogenais, Si, C ir t. t. Hafnis retai tevartojamas; šiek tiek jis taikomas elektrotechnikoje.

Hafnio junginiai yra nepakankamai ištirti. Jam būdingas valentingumas yra 4. Hafnio druskų tirpalai yra, palyginti, patvarūs. Aplamai, hafnio junginiai yra panašūs į cirkonio junginius. Hafniui atskirti yra svarbūs Na arba NH_4 dvigubi fluoridai — M_2HfF_6 ir M_3HfF_7.

Hafnio dioksidas — HfO_2 pasidaro tiesiai iš elementų arba kaitinant sulfatą:

$$Hf + O_2 = HfO_2 + 271 \text{ kkal.}$$

HfO_2 yra amfoterinis; lyg. sv. 9,7, lyd. temp. 2780°.

10. TORIS

Torį atrado Bercelius 1828 m. minerale torite. Tatai yra retas elementas, sudarantis tik apie 0,002% žemės plutos. Torio mineralų žinoma nedaug, bet toris priemaišų pavidalu įeina į daugelį mineralų. Svarbiausias torio mineralas yra monacitas, randamas Urale, Vakarų Sibire, Brazilijoje, JAV ir kitur. Tai yra torio ir lantanidų ortofosfatas. Mineralai toritas ir oranžitas yra torio ortosilikatai. Juose esti iki 50% ThO_2. Mineralas torianitas yra izomorfinis mišinys ThO_2 ir UO_2 su lantanidų, SiO_2, CaO ir kitomis priemaišomis.

Torio gavimas ir vartojimas. Svarbiausia toriui gauti žaliava pramonėje yra monacitas. Iš kitų torio mineralų jį lengviau galima gauti negu iš monacito; bet kiti mineralai yra reti. Įvairiais būdais monacitą suardžius ir atskyrus priemaišas, gaunamas ThO_2. Tirpinant HNO_3 torio dioksidą, gaunamas $Th(NO_3)_4 . 4H_2O$, kuris sudaro pamatinę medžiagą kitiems torio junginiams gauti. Palaidas toris gaunamas redukuojant torio chloridą metaliniu natriu.

Toris ir jo junginiai vartojami apšvietimo technikoje gaminant kaitinimo tinklelius ir elektros lempų vielas lydinyje su volframu. Kai kurie torio junginiai vartojami medicinoje ir fotografijoje.

Savumai. Kompaktinis toris atrodo kaip platina, lyg. sv. 12,16. Kambario temperatūroje jis nereaguoja nei su deguonim, nei su vandeniu. Kaitinamas ore, sudega (ThO_2). Aukštoje temperatūroje Th jungiasi su halogenais, siera, azotu ir t. t. H_2SO_4, HF ir prask. HCl mažai veikia torį. HNO_3 oksidina torio paviršių iki ThO_2. Toris lengvai tirpsta konc. HCl, bet lengviausiai HCl ir HNO_3 mišinyje. Šarmai torio neveikia. Toris lydosi su daugeliu metalų. Torio fosfatas, fluoridas ir oksalatas yra panašūs į lantanidų ati-

tinkamas druskas. Toris yra radioaktingas elementas, jis duoda pradžią vadinamajai t o r i o šeimai.

Torio junginiai. Toris savo junginiuose esti teigiamas 4-valentis. Savo pagrupėje (Ti, Zr, Hf, Th) jis yra metališkiausias. Torio oksidas yra šarminės prigimties medžiaga. Torio druskos mažiau hidrolizinasi negu kitų tos pagrupės elementų. Toris yra mažiau linkęs sudaryti kompleksus negu Zr ir Ti.

Torio karbidas — ThC_2 pasidaro kaitinant elektros krosnyje ThO_2 ir anglies mišinį. Tai yra geltona, kristalinė, kieta medžiaga, lyd. temp. 2497°. ThC_2 dega deguonies atmosferoje, energingai reaguoja su rūgštimis. Vanduo skaido ThC_2, atsipalaiduojant H_2 (apie 47%), CH_4 (apie 30%), C_2H_4 (apie 5%) ir pėdsakams kitų angliavandenilių. Iš to seka, kad torio karbido savumai yra visiškai kitoki negu Ti, Zr ir Hf karbidų.

Torio nitridas — Th_3N_4 pasidaro tiesiai iš elementų arba kaitinant torio karbidą amoniake. Tai yra rudi, vandens skaidomi milteliai:

$$Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3.$$

Torio oksidas — ThO_2 pasidaro kaitinant torio hidroksidą, deguonines Th druskas arba palaidą torį ore:

$$Th + O_2 = ThO_2 + 292\ kkal.$$

ThO_2 yra balti milteliai; jo savumai labai priklauso nuo gavimo būdo, tiksliau sakant, nuo kaitinimo temperatūros. ThO_2 lyg. sv. 9,9, lyd. temp. 3050°. ThO_2 su 1% CeO_2 vartoja apšvietimo technikoje. Torio ir cerio nitratų tirpalu mirkomas šilkinis tinklelis; po to jis išdžiovinamas ir iškaitinamas. Likęs oksidų mišinys sudaro tinklelio griaučius, kurie įkaitę stipriai šviečia. Kaitintas ThO_2 netirpsta vandenyje, prask. rūgštyse ir šarmuose, tirpsta virinant konc. H_2SO_4 ir lydant su $KHSO_4$:

$$ThO_2 + 4KHSO_4 = Th(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Karbonatai ThO_2 nesuardo.

Torio hidroksidas — $Th(OH)_4$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku torio druskų tirpalus. Tai yra balta, šarminės prigimties medžiaga. Naujai pagamintas $Th(OH)_4$ tirpsta rūgštyse, karbonatuose ir sugeria oro CO_2. Veikiant H_2O_2 torio druskas, pasidaro peroksidinis hidroksidas (turįs grupę —O—OH). Jisai yra patvaresnis už atitinkamus Ti ir Zr junginius.

Torio fluoridas — ThF_4 pasidaro leidžiant HF į $ThCl_4$ arba $ThBr_4$ 350—400° temperatūroje. Tai yra balti, netirpūs milteliai. Veikiant torio druskų tirpalus HF, išsiskiria $ThF_4 . 4H_2O$, netirpus HF rūgštyje. Yra žinomos dvigubos $M^{I}ThF_5$ ir $M_2^{I}ThF_6$ tipų druskos.

Torio chloridas — $ThCl_4$ gaunamas kaitinant ThO_2 chloro ir CO srovėje. Tai yra balta, tirpi vandenyje, alkoholyje ir eteryje medžiaga; lyd. temp. 765°, vir. temp. 922°. Vandenyje smarkiai hidrolizinasi, kaitinant deguonyje virsta ThO_2, prijungia amoniaką ($Th(NH_3)_6Cl_4$, $Th(NH_3)_8Cl_4$), alkoholį ($ThCl_4 . 4C_2H_5OH$) ir aminus. Su šarminių metalų chloridais duoda dvigubas druskas ($M_2^{I}ThCl_6$). Iš vandens kristalinasi $ThCl_4 . 8H_2O$ pavidalu, bet žinomi ir kitoki kristalo hidratai ir bazinė $Th(OH)_2Cl_2 . 5H_2O$ sudėties druska.

Torio bromidas — $ThBr_4$ ir jodidas — ThJ_4 pasidaro tiesiog iš elementų Tai yra higroskopiški, balti kristalai. Žinomi jų kristalų hidratai ir bazinės druskos. $ThBr_4$ prijungia NH_3 sunkiau negu $ThCl_4$, o ThJ_4 amoniako neprijungia.

Torio karbonatas. Normalus torio karbonatas nežinomas. Veikiant karbonatais torio druskų tirpalus, išsiskiria bazinis karbonatas, tirpus karbonatų pertekliuje; čia pasidaro kompleksinės $M_6^{I}[Th(CO_3)_5] . nH_2O$ tipo druskos. Tų tirpių druskų pasidarymu naudojamasi atskiriant torį (monacite) nuo lantanidų, nes šios jų druskos yra netirpios.

Torio nitratas — $Th(NO_3)_4 . 12H_2O$ išsiskiria iš ištirpintų torio oksido, hidroksido ar karbonato azoto rūgštyje. Kristalinant aukštesnėje temperatūroje, išsiskiria bazinės druskos. Su vien- ir dvivalenčių metalų nitratais duoda ir dvigubas druskas, pvz. $KTh(NO_3)_5$. Torio nitratas turi didelės techninės reikšmės, nes iš jo gamina kaitinimo tinklelius.

Torio sulfatas — $Th(SO_4)_2$ pasidaro garinant torio junginius su H_2SO_4. Tai yra balti, tirpūs kristalai. Žinomi jo hidratai su 2, 4, 6, 8 ir 9 H_2O molekulėm. Su šarminių metalų sulfatais jis gamina dvigubas, mažai tirpias $M_2^{I}Th(SO_4)_3$ ir kitokio tipo druskas. $K_2Th(SO_4)_3 . 2H_2O$ ir $K_8Th(SO_4)_6 . 2H_2O$ naudojamasi identifikuojant torį.

Torio sulfidas — ThS_2 drauge su ThOS priemaišomis pasidaro leidžiant H_2S į kaitinamą $ThCl_4$ ir NaCl mišinį. Tai yra tamsiai ruda, kristalinė medžiaga.

Torio fosfatas — $Th_3(PO_4)_4 . 4H_2O$ išsiskiria baltų nuosėdų pavidalu, veikiant torio druskų tirpalus Na_2HPO_4. Panašiu būdu gaunamas ir torio pirofosfatas — $ThP_2O_7 . 2H_2O$, kuris netirpsta prask. rūgštyse. Tuo pirofosfato savumu naudojamasi atskiriant torį nuo lantanidų. 3-valenčių lantanidų pirofosfatai tirpsta prask. rūgštyse.

Torio oksalatas — $Th(C_2O_4)_2 . 6H_2O$ išsiskiria veikiant oksalo rūgštimi torio druskų tirpalus. Torio oksalatas tirpsta karbonatų tirpaluose, o su tirpiais oksalatais duoda kompleksines $M_4^I[Th(C_2O_4)_4]$ tipo druskas.

Iš analizės. Kokybiškai ir kiekybiškai toris atskiriamas nuo cirkonio tuo, kad jo oksalatas netirpsta $H_2C_2O_4$ ir prask. mineralinėse rūgštyse. Toris atskiriamas nuo lantanidų $ThP_2O_7 . 11H_2O$ pavidalu esant HCl. Toris pažįstamas iš netirpių kompleksinių $K_2Th(SO_4)_3 . 2H_2O$ (žemoj temp.) ir $K_8Th(SO_4)_6 . 2H_2O$ (šildant), netirpių druskų pasidarymo, veikiant K_2SO_4 prask. tirpalu.

Kiekybiškai toris nustatomas pasveriant jį ThO_2 pavidalu.

VIII. PENKTOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Penktąją grupę sudaro pagrindinė ir šalutinė pagrupės, viso 9 elementai, būtent: (pagrind. pagr.) azotas, fosforas, arsenas, stibis, bismutas, (šalut. pagr.) vanadis, niobis, tantalas ir protaktinis. Azotas ir fosforas savo ypatybėmis išsiskiria iš kitų tos grupės elementų, todėl penktoji grupė atvaizduojama tokia schema:

7. N (14,01) azotas	
15. P (31,04) fosforas	
33. As (74,96) arsenas	23. V (51,0) vanadis
51. Sb (120,2) stibis	41. Nb (93,5) niobis
83. Bi (208,0) bismutas	73. Ta (181,5) tantalas
	91. Pa (231) protaktinis.

Pagrindinės ir šalutinės pagrupių elementų savumai nėra tiek skirtingi kaip kraštinėse grupėse (I ir VII), bet labiau skirtingi negu IV grupėje. Azotas, ir iš dalies fosforas, savo junginiuose parodo stiprią rūgštinę prigimtį; pvz. HNO_3 yra stipri, o H_3PO_4 — vidutinio stiprumo rūgštis. Visi kiti penktosios grupės elementai gamina tik silpnas rūgštis. Tuo būdu azotas ir fosforas išsiskiria iš kitų tos grupės elementų. Aplamai visi penktosios grupės elementai gamina rūgštis ir turi aukščiausią valentingumą +5, išskiriant Bi ir iš dalies Sb. Aplamai, tos grupės elementai pasižymi kintamu valentingumu, todėl jie gamina kelias junginių eiles. Tatai ypač tinka azotui ir fosforui.

Pagrindinė pagrupė. Svarbiausieji tos pagrupės elementų savumų rodikliai duoti 33 lent.

Tos pagrupės elementų valentingumas deguonies atžvilgiu esti maksimum +5, bet visada jie esti ir 3-valenčiai, o vandeni-

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Lyd. šil. gramatomui	Valent.
N	0,96 (kietas)	—210°	—195,8°	0,085 kkal	I, II, III, IV, V
P	1,82 (baltasis)	44,1° (baltasis)	280° (baltasis)	0,155 „	I, III, IV, V
As	5,72 (pilkasis)	817° (pilkasis)	633°	5,1 „	III, V
Sb	6,69	630,5°	1640°	4,8 „	III, IV, V
Bi	9,8	271,0°	1560°	2,64 „	II, III, V

lio atžvilgiu tik trivalenčiai. Didėjant elemento atominiam numeriui, vis stipriau pasireiškia valentingumas +3 ir mažėja jų hidridų patvarumas. N_2, P, As ir Sb kietoje būsenoje žinomi įvairiose modifikacijose. As, Sb ir Bi tirpaluose funkcionuoja kaip trivalenčiai, teigiami jonai, bet jų druskos lengvai hidrolizinasi. As^{+++} esti tik stipriai rūgščiame tirpale, nes esant mažiau rūgšties, t. y. mažesnei $[H^+]$, pusiausvyra pasistumia dešinėn:

$$As^{+++} + 3H_2O \rightleftarrows AsO_3^{---} + 6H^+.$$

Toji pusiausvyra stibiui ir, ypač arsenui, yra smarkiai pasistūmėjusi dešinėn. Tatai atitinka bendrą taisyklę, kad pagrindinėje pagrupėje šarmingumas didėja su atominiu numeriu, o atitinkamų hidroksidų — NO_2OH, $PO(OH)_3$, $AsO(OH)_3$, $HSb(OH)_6$, $Bi_2O_5 . H_2O$ — rūgštiniai savumai stiprėja priešingai atominiam numeriui.

Šalutinė pagrupė. Svarbiausi tų elementų savumai duoti 34 lent.

34 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Atomo radijusas	5 valenčio jono radijusas	Valenting.
V	5,69	1715°	1,32 Å	0,4 Å	II, III, IV, V
Nb	12,7	1950°	1,43 Å	0,69 Å	III, IV, V
Ta	16,6	2800°	1,44 Å	0,68 Å	II, III, IV, V
Pa					V

Nors visi tie elementai ir yra metalai, bet jų pentoksidai yra rūgštinės prigimties medžiagos. Protaktinis yra radioaktingas ir dėl retumo nėra ištirtas. Pagrupės elementų valentingumas +5 stipriau pasireiškia didėjant atominiam numeriui, nes cinkas rūgščiame tarpe redukuoja 5-valentį V iki dvivalenčio, niobį iki trivalenčio, o tantalo visai neredukuoja. Tos pagrupės, kaip ir kitų šalutinių pagrupių, elementai nebūna neigiami, todėl jie negamina dujinių hidridų.

2. AZOTAS

Azotas sudaro $^4/_5$ atmosferos tūrio. Atmosferoje randama ir amoniako pėdsakai. Amoniakas pasidaro pūvant organinėms medžiagoms. Po audrų atmosferoje esti ir azoto rūgšties, kuri pasidaro reaguojant azoto oksidams su vandeniu, o azoto oksidai gaunasi azotui jungiantis su deguoniu, veikiant elektros kibirkštims (žaibui). Gamtoje žymesniais kiekiais randamas tik vienas azoto junginys — Čili salietra — $NaNO_3$. Ji yra augalų ir gyvulių liekanų puvimo produktas. Gyviems organizmams azotas yra nepaprastai svarbus, nes jisai įeina baltymų sudėtin.

Azotas, kaip degimo nepalaikanti oro dalis, pastebėtas 18-jo šimtmečio viduryje. Iš pradžių azotas buvo pavadintas sugadintu, atseit, nebedegančiu oru, kurį Lavuazjė pavadino azotu.

Svarbiausieji azoto junginiai — azoto rūgštis ir amoniakas — buvo jau žinomi ir alchemikams. Atmosferos azotu, kaip žaliava azoto junginiams gaminti, išmokta naudotis tik šio šimtmečio pradžioje. Tuomet kelių metų bėgyje imta gaminti iš oro azoto šie svarbiausi junginiai: kalcio cianamidas (1904 m.), azoto rūgštis (1905 m.), amoniakas (1909 m.).

Gavimas. Grynas azotas gaunamas šildant iki 70° temp. konc. amonio nitrito tirpalą:

$$NH_4NO_2 = N_2 + H_2O.$$

Kadangi amonio nitritas sudaro sprogimo pavojų, tai jo vietoj imama amonio chlorido ir natrio nitrito tirpalų mišinys. Atsipalaiduojantis azotas plaunamas sieros rūgšties ir kurio nors bichromato tirpalo mišiniu, norint išvalyti jį nuo azoto oksidų priemaišų. Paprastasis, arba oro azotas, gaunamas tiesiog iš oro, pašalinus deguonį. Tuo tikslu oras leidžiamas pro įkaitintas vario

drožles, kurios prijungia deguonį. Kadangi ore yra apie 1% argono, tai tuo būdu gautasis azotas turi argono ir šiek tiek kitų neaktingųjų dujų priemaišų.

Technikoje azotas gaunamas leidžiant orą per įkaitintą anglį. Pasidaręs anglies dioksidas atskiriamas plaunant vandeniu po spaudimu. Anglies dioksidas čia gaunamas kaip pašalinis produktas.

Dideli azoto kiekiai gaunami frakciniai destiliuojant suskystintą orą. Čia, kaip pašaliniai produktai, gaunami vertingas deguonis, argonas ir kartais net neonas ir helis.

Savumai. Azotas yra be spalvos, be kvapo, be skonio ir truputį už orą lengvesnės dujos. Gryno azoto litras 0° temp. ir 760 mm spaudime sveria 1,2505 g, oro-azoto (su 1, 185 tūrio % A) sveria 1,2567 g, oro litras sveria 1,2928 g. Azotas yra sunkiai suskystinamas, jo krit. temp. — 147,1°, o krit. spaud. 33,5 at, vir. temp. —195,8°, lyd. temp. —210,5°. Vandenyje azotas tirpsta mažiau kaip deguonis, litre vandens 0° temp. tirpsta 23,2 ml. Dujų būsenoj azotas yra dviatominės dujos, tik 3000° temp. jis pradeda nežymiai disocijuoti.

Žemoje temperatūroje azotas labai neaktingas, jo aktingumas didėja su temperatūra.

Vartojimas. Laboratorijose, lygiai kaip ir pramonėje, azotas vartojamas apsaugoti besioksidinančias medžiagas nuo oro. Didžiausi azoto kiekiai suvartojami kalcio cianamido, amoniako ir azoto rūgšties gamybai. Didžioji tų medžiagų dalis suvartojama žemės ūkyje kaip trąšos.

Patsai dirvožemis juodžemyje esančių bakterijų pagalba taip pat asimiliuoja nemažus oro azoto kiekius (iki 48 kg vienam hektarui į metus). Kai kurie augalai, pvz. dobilai, seradėlė ir kiti, savo šaknyse turi tam tikrus gumbelius, kuriuose yra oro azotą asimiliuojančios bakterijos. Tos bakterijos per metus gali asimiliuoti apie 200 kg azoto vienam hektarui.

Daug įvairių azoto junginių labai plačiai naudojami visose gyvenimo srityse. Pakanka prisiminti organinius (anilino) dažus ir sprogstamąsias medžiagas, kurios visos dažniausiai yra azoto junginiai.

Azoto junginiai yra labai gausūs, nes azotas rodo kintamą valentingumą. Jau vien azoto oksidų žinomi penki, o azoto valentingumas juose kinta nuo 1 iki 5. Su vandeniliu azotas gamina taip pat kelis junginius. Daugelis azoto junginių yra labai svarbūs žemės ūkyje (trąšos), laboratorijoms (amoniakas ir azoto rūgštis), pramonėje (nitrojunginiai ir aminai) ir gyvojoje gamtoje (baltymai).

Nitridai. Nitridais paprastai vadinami azoto junginiai su metalais. Kai kurie metalai aukštesnėje temperatūroje tiesiai jungiasi su azotu. Gryni nitridai dažnai gaunami kaitinant metalų oksidus arba chloridus amoniako srovėje. Žemės šarminių metalų nitridai pasidaro skylant jų amidams. Į kai kuriuos nitridus galima žiūrėti kaip į amoniako derivatus, pvz. Li_3N, Ca_3N_2, Mg_3N_2, Ba_3N_2, Zn_3N_2, AlN ir kiti. Visus juos skaido vanduo, pasidarant amoniakui. Nitridai, ne amoniako derivatai, pvz. Mn_5N_2, W_2N_3, ZrN ir kiti, vandens atžvilgiu yra žymiai patvaresni; be to, jie atlaiko aukštas temperatūras.

AZOTO JUNGINIAI SU VANDENILIU

Žinomi 5 azoto junginiai su vandeniliu, būtent: amoniakas — NH_3, hidrazinas — N_2H_4, azoimidas arba azoto vandenilio rūgštis — HN_3, amonio azidas — $NH_4 . N_3$ ir hidrazino azidas — $N_2H_4 . N_3H$. Amoniakas ir hidrazinas yra šarminės, o azoimidas — rūgštinės prigimties medžiagos. Amonio azidas ir hidrazino azidas yra druskos.

Hidroksilamino — $H_2N—OH$ savumai yra panašūs į hidrazino savumus, todėl ir hidroksilaminą tenka aprašyti sykiu su azoto-vandenilio junginiais.

Amoniakas — NH_3 yra lengvesnės už orą, aštraus kvapo, bespalvės dujos; krit. temp. 132,4°, krit. spaud. 112 at, vir. temp. — 33,4°, lyd. temp. — 77,7°, garavimo šilima 0° temp. 302 kal g, lyd. šilima 81 kal g. Skystas amoniakas turi į vandenį panašių savumų, jame tirpsta daugelis medžiagų ir taip pat, kaip vandenyje, skyla ionais. Amoniakas yra diamagnetinis; 1 ml vandens 0° temp. tirpsta 1176 ml amoniako, tirpimo šilima (20°) 8,4 kkal.

Amoniakas — NH_3 pasidaro pūvant azotinėms, organinėms medžiagoms, todėl jo druskos randamos gamtoje, bet tokiais mažais kiekiais, kad amoniakui gauti jos jokio vaidmens nevaidina. Daug amoniako pasidaro gaminant koksą. Amoniakas, kaip vandenyje tirpi medžiaga, susirenka koksavimo metu dujų plovimui vartojamame vandenyje įvairių druskų pavidalu. Taip gaunamo amoniako pramonei nepakanka, todėl jo gavimas iš oro azoto turi taip pat labai didelės reikšmės.

Kokso ir dujų fabrikuose sausai destiliuojant anglį, gaunamas vadinamasis „dujų" arba „amoniako" vanduo pradžioje virinamas, kad amonio druskos hidrolizintųsi ir atsipalaiduotų didžioji amoniako dalis. Amoniako likučiai išvaromi iš vandens dedant kalkių. Taip gautas amoniakas išvalomas ir suskystinamas plieniniuose balonuose arba ištirpinamas dest. vandenyje.

Cukraus fabrikų atmatos taip pat turi amonio druskų (melasinis dumblas), todėl kai kur iš jų taip pat gaunamas amoniakas.

Seniau amoniakui gaminti būdavo vartojamos įvairiausios organinių medžiagų pūvančios liekanos, pvz. pūvantis šlapumas. Senovės arabų alchemikai tuo būdu gamindavosi amonio chloridą.

Kurį laiką amoniakui gauti turėjo didelės reikšmės metodas, paremtas kalcio karbido gebėjimu prijungti oro azotą ir po to atpalaiduoti jį kaip amoniaką. Šiuo metu tasai metodas amoniakui gauti reikšmės nebeturi; tačiau juo naudojamasi azotinėms trąšoms gaminti.

Amoniakas sintetinamas jungiant azotą su vandeniliu katalizatorių pagalba:

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3 + 11{,}05\ \text{kkal}.$$

Padidinus spaudimą, reakcijos pusiausvyra pastumiama dešinėn. Spaudimo ir temperatūros įtaka čia išsprendžiama pasirėmus Le Šateljės taisykle. 35 lent. patiekta amoniako tūrio procentų priklausomybė nuo temp. ir spaudimo sumaišius tris tūrius vandenilio su vienu tūriu azoto.

Temp.	Amoniako tūrio procentai				
	1 at	30 at	100 at	200 at	1000 at
200°	15,3	67,6	80,6	85,8	98,3
300°	2,18	31,8	52,8	62,8	92,6
400°	0,44	10,7	25,1	36,3	79,8
500°	0,129	3,62	10,4	17,6	57,5
600°	0,049	1,43	4,47	8,25	31,4
700°	0,0223	0,66	2,14	4,11	12,9
800°	0,0117	0,35	1,15	2,24	—
900°	0,0069	0,21	0,68	1,34	—
1000°	0,0044	0,13	0,48	0,87	—

Toje reakcijoje ypatingai gerai katalitiškai veikia rutenio, osmio ir urano junginiai, kurie pakeičiami pigesniu geležies oksidu arba cianidu.

Laboratorijose nedideli amoniako kiekiai gaunami šildant amonio chlorido tirpalą su kalkėmis ar kuriuo nors kitu stipriu šarmu:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Maži gryno amoniako kiekiai gaunami šildant jo junginį su sidabro chloridu:

$$AgCl \cdot 3NH_3 = AgCl + 3NH_3.$$

Didžioji pagaminamo amoniako dalis suvartojama azotinių trąšų gamyboje. Trąšose azotas esti amonio druskų arba nitratų pavidalu. Nitratai ir azoto rūgštis šiuo metu gaminama taip pat tik iš sintetinio amoniako. Pastaruoju metu kaip trąšos pradėtas vartoti šlapalas — $CO(NH_2)_2$ taip pat gaminamas iš sintetinio amoniako. Amoniakas su anglies dioksidu gamina amonio karbaminatą, kuris, šildomas po spaudimu, virsta šlapalu:

$$2NH_3 + CO_2 = NH_4 \cdot CO_2 \cdot NH_2;$$
$$NH_4 \cdot CO_2 \cdot NH_2 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Šlapalas, kondensuojamas su formaldehidu, gamina daug vertingų medžiagų (plastinės masės), kaip klijus, šelako surogatas ir daug kitų.

Amoniako vandeninis tirpalas plačiai vartojamas laboratorijose kaip reagentas. Skystas amoniakas, dėl didelės savo garavimo šilimos, vartojamas žemoms temperatūroms gauti (šaldomos spintos). Be to, vartojamas kaip mediumas įvairioms reakcijoms, nes jame tirpsta daugelis medžiagų.

Amoniakas yra patvari ir kartu aktinga medžiaga. Elektros kibirkščių įtakoje jisai skyla į elementus. Įvairūs katalizatoriai jį skaido, palyginti, žemoje temperatūroje. Gryname deguonyje jisai dega silpnai gelsva liepsna:

$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 = N_2 + 3H_2O.$$

Amoniako ir deguonies mišiniai aukštuose spaudimuose gali sprogti. Stiprūs oksidintojai, kaip chromo rūgštis ir kalio permanganatas, oksidina vandeninius amoniako tirpalus. Palaidas chloras ir bromas energingai reaguoja su amoniaku:

$$3Cl_2 + 8NH_3 = N_2 + 6NH_4Cl.$$

Įkaitę šarminiai ir žemės šarminiai metalai pakeičia vieną amoniako vandenilį, gamindami atitinkamus amidus:

$$NH_3 + Na = NaNH_2 + \frac{1}{2}H_2.$$

Amoniakas linkęs jungtis su kitomis molekulėmis ir gaminti amoniakatus, pvz.:

$$AgCl + 3NH_3 = AgCl \cdot 3NH_3.$$

Su rūgštimis amoniakas jungiasi labai godžiai ir gamina atitinkamas druskas, kuriose esti teigiamas amonio radikalas, atskylantis ionu — NH_4^+. Amonio iono pasidarymą išreiškia lygtis:

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+.$$

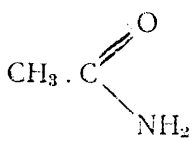
Toji pusiausvyra nusistato vandeniniame amoniako tirpale:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

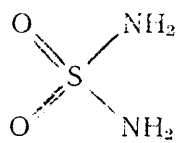
Amonio ir hidroksilo ionų pasidaro nedaug, nes pusiausvyra yra smarkiai pasistūmusi kairėn. Moliniame amoniako tirpale 18° temp. yra 0,4%, o 0,1 mol. tirpale 1,3% amoniako amonio ionų pavidalu ($K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$).

Atėmus iš amoniako du vandenilius, gaunama dvivalentė NH^{+} grupė, vadinama imino arba imido grupe, o atitinkami junginiai imido arba imino junginiais. Amoniakas, netekęs visų vandenilių, virsta trivalenčiu azotu, kuris turi nitrilo pavadinimą, pvz. $N(SO_3H)_3$ — nitrilo sulfoninė rūgštis.

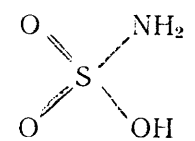
Atėmus iš amoniako vieną vandenilį, gaunama amino arba amido — NH_2^{+} vienvalentė grupė. Dvi susijungusios amido grupės sudaro diamidą arba hidraziną — $H_2N—NH_2$. Amido ir hidroksilo susijungusios grupės sudaro hidroksilaminą — $H_2N—OH$. Pakeitus metalu vieną amoniako vandenilį, gaunami metalų amidai, pvz. natrio amidas — $NaNH_2$. Pakeitus vieną vandenilį chloru, gaunamas nepatvarus chloraminas — NH_2Cl. Pakeitus rūgštyse hidroksilo grupę amido grupe, gaunama, žiūrint ar visi, ar ne visi hidroksilai pakeisti, rūgščių amidai arba amido rūgštys:



Acetamidas



Sulfamidas



Amido sulfoninė rūgštis.

Šarminių ir žemės šarminių metalų amidai gaunami leidžiant sausą amoniaką į sulydytus metalus:

$$NH_3 + Na = NH_2Na + \frac{1}{2}H_2.$$

Šarminių ir žemės šarminių metalų amidai yra patvarūs, o sunkiųjų metalų amidai yra dažniausiai sprogstančios medžiagos.

Dažnai vartojamas natrio amidas yra bespalvė, kristalinė medžiaga, energingai reaguojanti su vandeniu:

$$NH_2Na + H_2O = NaOH + NH_3.$$

Hidrazinas — N_2H_4 yra bespalvis, ore rūkstąs skystis; lyg. sv. 1,011, lyd. temp. 1,4°, vir. temp. 113,5°. Hidrazino hidratas $N_2H_4 . H_2O$ taip pat yra skystis. Hidrazinas gaunamas oksidinant amoniaką natrio hipochloritu, esant želatinai arba klijams. Visų pirma pasidaro amino chloridas:

$$NH_3 + NaOCl = NaOH + NH_2Cl.$$

Esant želatinai arba klijams, amino chloridas reaguoja su amoniaku:

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH = H_2N — NH_2 + NaCl + H_2O.$$

Nesant klijų, amino chloridas suskyla ir hidrazino nepasidaro:

$$2NH_2Cl + NaOCl + 2NaOH = N_2 + 3NaCl + 3H_2O.$$

Hidrazinas gali jungtis su vienu arba su dviem rūgščių ekvivalentais ir gaminti, pvz., tokios sudėties druskas: hidrazino chloridą, dichloridą ir sulfatą — $(N_2H_5)Cl$, $(N_2H_6)Cl_2$ ir $(N_2H_6)SO_4$. Hidrazino druskos yra kietos, bespalvės medžiagos, gerai tirpstančios, ypač šiltame vandenyje. Jos vartojamos azidams gaminti ir kaip stiprūs reduktoriai. Tauriųjų metalų druskas jos redukuoja iki palaidų metalų.

Hidroksilaminas — $NH_2 . OH$ gaunamas elektrolizinant (redukuojant) azoto rūgštį švininiu katodu:

$$H — O — NO_2 + 6H^+ = HO — NH_2 + 2H_2O.$$

Hidroksilamino druskos — $(NH_3 . OH)X$ yra vandenyje tirpios medžiagos. Druskos, kaip ir palaidas hidroksilaminas, yra stiprūs reduktoriai ir kaip tokie gana plačiai vartojami. Palaidas hidroksilaminas yra nepatvarus, pašildytas sprogsta, todėl ir vartojamas tik druskų pavidalu.

Hidroksilamino azoto vandeniliai yra pakeičiami įvairiais radikalais; tuomet gaunami junginiai, turintieji $= N . OH$ grupę. Tokie junginiai vadinami o k s i m a i s. Aldoksimai — $R . CH . . NOH$ ir ketoksimai — $R_1 . R_2CNOH$ yra labai svarbūs junginiai organinėje chemijoje.

Visi hidroksilamino junginiai yra n u o d i n g i.

Azoto vandenilio rūgštis, dažnai vadinama azoimidu, yra bespalvis, nemaloniai kvepiąs skystis; lyg. sv. 1,126, vir. temp. 35,7°, lyd. temp. — 80°. Tai yra endoterminis junginys; jos garai, kiek pašildyti, smarkiai sprogsta:

$$2HN_3 = 3N_2 + H_2 + 141,8 \text{ kkal}.$$

Ji yra silpna, vandens tirpale patvari, rūgštis.

Azidai tirpumo atžvilgiu yra panašūs į halogenidus, pvz. sidabro, švino ir vienvalenčio gyvsidabrio azidai yra netirpūs. Visi azidai gaminami iš natrio azido, kuris gaunamas leidžiant diazoto oksidą į sulydytą natrio amidą:

$$NaNH_2 + ON_2 = NaN_3 + H_2O.$$

Natrio azidas sprogsta tik stipriai pakaitintas; panašiai elgiasi ir kitų šarminių ir žemės šarminių metalų azidai. Sunkiųjų metalų azidai sprogsta nuo smūgio ir savo sprogimu išsprogdina (detonuoja) kitas sprogstančias medžiagas. Dėl to savumo sidabro ir ypač švino azidai vartojami gaminant detonatorius.

Veikiamas jodu sidabro azidas virsta jodo azidu:

$$AgN_3 + J_2 = JN_3 + AgJ.$$

Jodo azidas yra nepaprastai stipriai sprogstanti medžiaga. Chloro ir bromo azidai taip pat yra žinomi.

AMONIO DRUSKOS

Amoniakas jungiasi su rūgštimis ir duoda amonio druskas. Amonio radikalas tose druskose elgiasi kaip vienvalentis metalas. Svarbesnių amonio druskų tirpumai kambario temp. yra šie:

NH_4Cl,	NH_4Br,	NH_4NO_3,	$(NH_4)_2SO_4$,	NH_4HCO_3.
26%	40%	62%	42,5%	15%

Amonio druskos savo tirpumu ir daugeliu kitų savumų yra labai panašios į šarminių metalų, ypač K ir Rb, druskas. Amonio druskos skiriasi didesniu lakumu ir mažesniu patvarumu. Amonio druskos, veikiamos šarmais, atpalaiduoja amoniaką. Visos amonio druskos gaminamos leidžiant amoniaką į atitinkamą rūgštį arba tirpinant amonio karbonatą atitinkamoje rūgštyje.

Amonio chloridas — NH_4Cl yra bespalvė, karčiai sūri, tirpi druska. Virinant vandeninį druskos tirpalą, ji iš dalies išlekia. Kaitinama druska lengvai sublimuojasi; jos garai didžiąja dalimi sudėti iš NH_3 ir HCl. Amonio chloridas kristalinasi iš vandens taisyklingų oktaedrų pavidalu, o susikondensavęs iš garų, suda-

ro kristalų pluoštus. Jisai gaunamas leidžiant amoniaką į druskos rūgštį arba tirpinant amonio karbonatą druskos rūgštyje:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl;$$
$$(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2O + CO_2.$$

Pramonėje jisai gaunamas iš amoniakinio vandens (koksuojant anglis).

Kambario temperatūroje amonio chlorido tirpalai yra neutralūs, bet pavirinus dalis amoniako išlekia, ir tirpalas pasidaro rūgštus, nes lieka HCl.

Amonio chloridas vartojamas lituojant ir alavuojant metalus, nes jisai aukštesnėje temperatūroje metalų oksidus paverčia lakiais chloridais ir tuo nuvalo oksiduotą metalo paviršių. Jisai vartojamas kaip elektrolitas Leklanšės elementuose. Laboratorijose jisai vartojamas kai kurių medžiagų (2-valenčių metalų hidroksidų) tirpumui padininti, o medicinoje — kaip kosulį lengvinanti priemonė ir prieš nervinius skausmus.

Kiti amonio halogenidai yra panašūs į amonio chloridą.

Amonio chromatai yra mažiau patvarūs, negu atitinkamos kalio druskos 200° temp. jie skyla palikdami žalią, smulkų Cr_2O_3. Kiti amonio chromatų savumai yra labai panašūs į atitinkamų kalio druskų savumus.

Amonio fosfatais vadinamos trys druskos, būtent:

amonio dihidrofosfatas — $NH_4H_2PO_4$,
„ hidro- „ — $(NH_4)_2HPO_4$ ir
„ fosfatas — $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$.

Tos druskos pasidaro neutralinant fosforo rūgštį atitinkamu amoniako kiekiu. Tai yra vandenyje tirpios medžiagos, vartojamos laboratorijose kaip reagentai ir kaip trąšos žemės ūkyje.

Amonio karbonatas — $(NH_4)_2CO_3$ gaminamas leidžiant į vandenį amoniaką ir anglies dioksidą arba šildant amonio sulfatą su smulkia kreida:

$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2CO_3;$$
$$(NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + CaSO_4.$$

Gaunamas pagal antrąją reakciją sublimuojantis amonio karbonatas visada turi amonio hidrokarbonato — NH_4HCO_3 ir amonio karbaminato — $NH_4CO_2NH_2$ priemaišų.

Sausas amoniakas, jungdamasis su sausu anglies dioksidu, gamina amonio karbaminatą, t. y. karbamininės rūgšties — $CONH_2 . OH$ druską. Karbamininė rūgštis pasidaro iš anglies rūgšties, kai vienas hidroksilas pakeičiamas amino — NH_2 grupe. Amonio karbaminatas vandenyje virsta karbonatu, bet toji reakcija yra apverčiama:

$$NH_4CO_2NH_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3.$$

Amonio hidrokarbonatas, veikiamas amoniaku arba šildant tirpalą, virsta karbonatu:

$$NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)_2CO_3;$$
$$2NH_4HCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Amonio karbonatas atvirame ore atskelia amoniaką ir virsta hidrokarbonatu. 60° temp. jis greitai skyla į amoniaką, anglies dioksidą ir vandenį. Kepimui vartojamas karbonatas esti dažniausiai amonio karbonato ir amonio karbaminato mišinys.

Amonio nitratas — NH_4NO_3 gaunamas iš amoniako ir azoto rūgšties. Tai yra balti, ore drėgstą kristalai, lyd. temp. 169,5°. Truputį aukštesnėje temperatūroje jis skyla, virsdamas diazoto oksidu. Priklausomai nuo aplinkos gali jis skilti ir taip:

$$5NH_4NO_3 = 4N_2 + 9H_2O + 2HNO_3.$$

Azoto rūgštis pagreitina skilimą, todėl reakcija gali baigtis net sprogimu. Amonio nitrato ir kalcio karbonato mišinys vartojamas kaip trąšos ir vadinamos k a l k i ų a m o n i o s a l i e t r a.

Amonio sulfatas — $(NH_4)_2SO_4$ yra bespalviai, vandenyje gerai tirpstantieji kristalai. Jisai gaunamas leidžiant amoniaką į sieros rūgštį. Pramonėje jisai gaunamas leidžiant amoniaką ir anglies dioksidą į vandenyje išplaktą gipsą:

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Jo dideli kiekiai suvartojami kaip trąšos.

Amonio sulfatas 357° temp. atskelia dalį amoniako ir susilydo į masę, sudarytą iš nesuskilusio amonio sulfato ir pasidariusio amonio hidrosulfato. Grynas amonio sulfatas lydosi (251° temp.) ir verda (490° temp.) neskildamas.

Amonio persulfatas — $(NH_4)_2S_2O_8$ yra panašių savumų ir tiems pat reikalams vartojama druska, kaip ir $K_2S_2O_8$. Amonio persulfatas gaunamas elektrolizinant platinos elektrodais sieros rūgštimi parūgštintą amonio sulfato tirpalą žemoje temperatūroje.

Amonio sulfido — $(NH_4)_2S$ tirpalas gaunamas leidžiant H_2S į amoniako tirpalą. Prisotinant sieros vandeniliu NH_3 tirpalą, pasidaro hidrosulfidas:

$$H_2S + NH_4OH = NH_4HS + H_2O.$$

Po to pridėjus antra tiek amoniako, pasidaro normalus sulfidas:

$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O.$$

Amonio sulfido tirpalas vartojamas analizinėje chemijoje atskiriant trečiąją analizinę metalų (kationų) grupę arba tirpinant stibio ir arseno sulfidus. SnS mažai tetirpsta amonio sulfide, bet gerai tirpsta polisulfide — $(NH_4)_2S_n$, kuris gaunamas dedant sieros į $(NH_4)_2S$ tirpalą. Amonio sulfidas (tirpalas) yra bespalvis, o polisulfidas yra, priklausomai nuo sieros kiekio, nuo geltonos iki oranžinės spalvos.

Amonio acetatas — $CH_3COO\,NH_4$ gaunamas leidžiant amoniaką į konc. acto rūgštį. Tai yra bespalviai, higroskopiniai kristalai, lyd. temp. 89°. Staiga įkaitinta iki 160° temp. druska virsta acetamidu — $CH_3CO\,.\,NH_2$:

$$CH_3COONH_4 = CH_3\,.\,CO\,.\,NH_2 + H_2O.$$

Kaitinant amonio acetatą su vandenį atimančiomis medžiagomis, gaunamas acetonitrilas — $CH_3\,.\,CN$:

$$CH_3COONH_4 = CH_3\,.\,CN + 2H_2O.$$

Amonio acetatas vartojamas laboratorijose, organinėms sintezėms ir medicinoje.

Amonio oksalatas — $(NH_4)_2C_2O_4$ yra bespalvė, tirpi druska, vartojama laboratorijose kaip reagentas.

AZOTO OKSIDAI

Azotas duoda penkis oksidus: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 ir N_2O_5. N_2O_3 ir N_2O_5 turi tik teorinės reikšmės. NO ir NO_2 esti junginiuose ir radikalų pavidalu. Kai NO esti vienvalenčiu radikalu, jis vadinamas nitrozilu, pvz. nitrozilchloridas — NOCl. Prijungtas junginyje NO kaip neutrali dalelė, vadinamas nitrozo grupe, pvz. nitrozo geležies sulfatas $Fe(NO)SO_4$. NO_2 radikalas, prijungtas prie neigiamos grupės neorganiniuose junginiuose, vadinamas nitrilu, pvz. nitrilchloridas — NO_2Cl. Organiniuose junginiuose NO vadinamas nitrozo, o NO_2 — nitro grupe.

Diazoto oksidas — N_2O yra Priestley (1776 m.) atrastos dujos. Jos gaunamos šildant sausą amonio nitratą:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Amonio nitrato skilimo reakcija prasideda 170° temp.; ji yra ekzoterminė. Tai yra silpno malonaus kvapo, salsteliančio skonio, bespalvės dujos. Diazoto oksido įkvėpuoti nedideli kiekiai sukelia norą juoktis ir svaigina; didesni kiekiai veikia kaip narkotikas. Jį įkvėpuoti reikia su deguoniu, nes pačios dujos kvėpavimo nepalaiko. Tai yra lengvai suskystinamos dujos; vir. temp. —89,5°, lyd. temp. —102,4°, krit. temp. 36,5°, krit. spaud. 71,7 at. Diazoto oksidas neblogai tirpsta vandenyje (0° temp. 1,3 tūriai, vandens tūryje), bet dar geriau — alkoholyje. Degančios medžiagos, pvz. anglis ir kai kurie metalai diazoto okside dega taip pat gerai kaip gryname deguonyje. Jo ir H_2 mišinys padegtas sprogsta:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O + 77{,}5 \text{ kkal.}$$

Dar stipriau sprogsta jo ir amoniako mišinys:

$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O + 210 \text{ kkal.}$$

Seniau diazoto oksidas buvo vartojamas dantų gydytojų (vietinei anestezijai).

Azoto oksidas — NO. Labai aukštoje temperatūroje azotas jungiasi su deguoniu į bespalves dujas, kurios, susidūrusios su oro deguoniu, tuojau oksidinasi, virsdamos azoto dioksidu —

NO_2. Azoto oksido vir. temp. — 151°, lyd. temp. — 163°. Jis mažai tetirpsta vandenyje (1 tūris vandens 0° temp. tirpina 0,07 tūrius NO). Prisotintame natrio chlorido tirpale jis visiškai netirpsta. Laboratorijose jisai gaunamas veikiant varį pusiau praskiesta azoto rūgštimi:

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Kiekybinėje analizėje panašia reakcija naudojamasi azoto rūgšties kiekiui nustatyti (iš išmatuoto NO tūrio).

Azoto oksidas yra aktinga medžiaga. Su chloru ir bromu jisai gamina nitrozilo halogenidus. Su konc. sieros rūgštimi, esant deguoniui, gamina nitrozilo sieros rūgštį:

$$2H_2SO_4 + 2NO + \frac{1}{2}O_2 = 2HSO_4NO + H_2O.$$

Stiprūs oksidintojai paverčia jį azoto rūgštimi. Sieros dioksidas, esant vandeniui, redukuoja jį iki diazoto oksido. Medžiagos, turinčios didelę trauką į deguonį, pvz. anglis, fosforas, magnis, jame gerai dega. Geležies (II) sulfato tirpalas jį prijungia virsdamas tamsiai rudu nitrozo geležies (II) sulfatu — $FeNOSO_4$, bet, virinant tirpalą, NO pilnai atsipalaiduoja. Yra žinomi ir patvarūs nitrozojunginiai, pvz. nitroprusido natris — $Na_2Fe(CN)_5NO$. NO turi 11 elektronų ir, kaip ir visos dujos su nelyginiu elektronų skaičiumi, yra paramagnetinės.

Azoto trioksidas — N_2O_3. Tikslesnis jo pavadinimas būtų diazoto trioksidas. Jisai gaunamas veikiant azoto rūgštimi arseno trioksidą arba šildant azoto rūgštį su krakmolo miltais. Tai yra tamsiai mėlynas, nepatvarus skystis. Jisai jau arti 0° temp. ima skilti pagal schemą:

$$N_2O_3 = NO + NO_2 \quad \text{arba} \quad 2N_2O_3 = 2NO + N_2O_4.$$

Dėl tos priežasties NO ir NO_2 dujų mišinys elgiasi kaip N_2O_3, pvz. su šarmais gamina nitritus:

$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O.$$

Su vandeniu gamina nitritinę rūgštį, kuri skildama virsta azoto rūgštimi:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2;$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Azoto dioksidas — NO_2 **ir teroksidas** — N_2O_4. Azoto oksidas lengvai prijungia oro deguonį ir virsta dioksidu:

$$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2 + 13{,}6 \text{ kkal.}$$

Pramonėje jį gauna iš nitrozės dujų, gaunamų katalitiškai deginant amoniaką. Nedideliais kiekiais jį patogu gauti kaitinant sausą švino nitratą:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2.$$

Tai yra rudai raudonos, būdingo kvapo nuodingos dujos; vir. temp. 22,4°, lyd. temp. — 10,2°. Sustingęs dioksidas sudaro bespalvius kristalus. Aplamai, žemose temperatūrose dioksidas yra bespalvis, o temperatūrai kylant, spalva tamsėja. Tai yra todėl, kad temperatūrai puolant, dioksidas asocijuojasi į bespalvį tetroksidą:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 14{,}7 \text{ kkal (25° temp.).}$$

Tetroksido suskilimas į dioksidą priklauso nuo temperatūros:

27°	50°	100°	135° temp.
20%	40%	89%	98,7% NO_2.

NO_2 yra paramagnetinis, o N_2O_4 — diamagnetinis. Azoto dioksidas yra stiprus oksidintojas; fosforas, siera ir anglis jame dega; jo mišinys su anglies disulfido garais smarkiai sprogsta. Reaguodamas su vandeniu jisai gamina azoto rūgštį ir trioksidą, kuris, savo ruožtu skildamas, gamina azoto rūgštį ir azoto oksidą; todėl rezultate jo reakciją su vandeniu galima parašyti taip:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Esant oro deguoniui, pasidaręs NO oksidinasi iki NO_2, kuris vėl reaguoja su vandeniu ir pagaliau NO_2 pilnai pavirsta azoto rūgštimi. Su šarmais jis gamina nitratų ir nitritų mišinį:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O.$$

Azoto pentoksidas — N_2O_5 yra azoto rūgšties anhidridas; jisai gaunamas iš azoto rūgšties atėmus vandenį fosforo pentoksidu:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

Pentoksidas yra balti, kieti, traukiantieji drėgmę nepatvarūs kristalai. Jis kartais sprogsta be matomos priežasties. Su vandeniu jisai gamina azoto rūgštį.

Tų rūgščių patvariausia ir svarbiausia yra azoto rūgštis HNO_3. Labai nepatvari, žinoma tik praskiestuose tirpaluose, yra nitritinė rūgštis — HNO_2. Nitritai yra žymiai patvaresni negu palaida rūgštis.

Azoto rūgšties azotas yra penkiavalentis, teigiamas, o nitritinės rūgšties azotas — trivalentis teigiamas. Dar toliau redukuojant azotą, gaunama hiponitritinė rūgštis — $H_2N_2O_2$, kurioje azoto valentingumas yra jau tik plius vienas, nors imant formaliai, galima azotą laikyti toje rūgštyje trivalenčiu: H — — O — N = N — O — H. Hiponitritinė rūgštis yra labai nepatvari, sprogstanti medžiaga.

Tarpinę padėtį tarp nitritinės ir hiponitritinės rūgšties užima tik druskose žinoma nitroksilo rūgštis — H_2NO_2, kurioje azotas yra teigiamas dvivalentis.

Azoto rūgštis — HNO_3 yra bespalvis skystis; lyg. sv. 1,522, vir. temp. 84°, lyd. temp. — 41,1°. Pasiekusi virimo temperatūrą ji šiek tiek skyla:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O.$$

Toksai pat skilimas vyksta veikiant šviesai kambario temperatūroje. Atsipalaidavęs azoto dioksidas ištirpsta rūgštyje ir nudažo ją, priklausomai nuo koncentracijos, nuo geltonos iki oranžinės spalvos. Azoto rūgštis minšta su vandeniu bet kuriais santykiais. Jos vir. temp. ir lyg. sv. kinta su koncentracija taip:

Lyg. sv. (20°)	1,150	1,200	1,300	1,400	1,410	1,420	1,480	1,500
HNO_3 svorio % %	25,5	32,9	48,4	67,0	69,2	71,6	89,0	98,2
Vir. temp.	106,8°	108,8°	115,5°	121,7°	121,8°	121,2°	100,6°	86°.

Vir. temp. maksimumas yra 69,2% rūgšties koncentracijos, todėl virinant tiek praskiestą, tiek labiau koncentruotą rūgštį, pagaliau gaunama pastovios vir. temp. (121,8°) rūgštis, vadinamoji koncentruota azoto rūgštis (apie 69%). Labiau koncentruota rūgštis ore rūksta, nes atskelia azoto pentoksidą, kuris gaudo vandens garus.

Azoto rūgštis gamina du hidratu — $HNO_3 . H_2O$ (lyd. temp. — 37,85°) ir $HNO_3 . 3H_2O$ (lyd. temp. — 18,5°). Į monohidratą galima žiūrėti kaip į orto — H_3NO_4 rūgštį.

Azoto rūgštis yra stiprus oksidintojas; ji oksidina sierą iki sieros rūgšties, o fosforą — pradžioje iki fosfitinės ir vėliau iki fosforo rūgšties. Išskiriant auksą, platiną ir kai kuriuos platinos šeimos narius, ji tirpina visus metalus. Tirpindama metalus ji paprastai redukuojasi iki NO (gali redukuotis ir iki NO_2, NH_3 ir pan.):

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Azoto rūgštis paverčia metalus oksidais, o pasidariusieji oksidai reaguoja su azoto rūgštimi virsdami nitratais:

$$2HNO_3 + 3Cu = 3CuO + 2NO + H_2O;$$
$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O.$$

Kai kurie metalai, pvz. Fe, Al, Cr, Ca lengvai tirpsta praskiestoje, bet visiškai netirpsta koncentruotoje azoto rūgštyje. Su organiniais junginiais azoto rūgštis elgiasi nevienodai; ji juos arba oksidina, arba nitrina. Nitrinant azoto rūgšties likutis — NO_2 pakeičia organiniame junginyje vandenilį. Tuo būdu, pvz. iš benzolo — C_6H_6 pasidaro nitrobenzolas — $C_6H_5 . NO_2$. Veikiant konc. azoto rūgštimi organinius junginius ir odą, atsiranda geltona spalva, nes dauguma nitrojunginių yra geltoni. Ypatingai stipriai nitrina konc. azoto ir sieros rūgščių mišinys.

Iki šio šimtmečio pradžios azoto rūgštis buvo gaunama veikiant nitratus sieros rūgštimi:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + K_2SO_4.$$

Šildant neaukščiau 150° temp., toji reakcija vyksta taip:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3\uparrow + KHSO_4.$$

Ir dabartiniu metu laboratorijoms reikalingi nedideli azoto rūgšties kiekiai tebegaminami šiuo būdu. Pramonėje azoto rūgštis dideliais kiekiais dabar gaminama katalitiškai oksidinant amo-

niaką. Tam tikslui amoniako ir oro mišinį leidžia pro įkaitintą platiną arba platiną-rodį:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 215 \text{ kkal.}$$

Beauštantis azoto oksidas susijungia su buvusiu deguonies pertekliumi į NO_2, kuris su vandeniu ir deguoniu virsta azoto rūgštimi.

Kiek anksčiau buvo pradėta gaminti azoto rūgštis, deginant oro azotą elektros kibirkščių pagalba (Birkelando-Eides metodas). Šis metodas reikalauja labai daug elektros energijos, todėl nepajėgia konkuruoti su pigesniu NH_3 oksidacijos metodu.

Azoto rūgštis yra viena stipriausių rūgščių. Kambario temp. 1-N tirpale jos disociacijos laipsnis yra 82%, o 0,1 N tirpale — 93%.

Azoto rūgštis vartojama oksidintoju gaminant fosforo rūgštį iš fosforo, oksalo rūgštį iš angliavandenių, sieros rūgštį kameriniu būdu, nitrogliceriną iš glicerino, nitroceliuliozę iš celiuliozės ir kitas sprogstančias medžiagas bei organinius dažus. Be to, azoto rūgštis vartojama nitratams gaminti ir metalams tirpinti. Auksas ir platina azoto rūgštyje netirpsta, bet tirpsta konc. azoto ir druskos rūgščių mišinyje (1 : 3). Tasai mišinys gamina nitrozilo chloridą ir palaidą chlorą, kuris auksą ir platiną paverčia chloridais:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O.$$

Nitratai gaunami tirpinant azoto rūgštyje metalus, metalų oksidus, hidroksidus arba karbonatus. Paprastieji neorganiniai nitratai gerai tirpsta vandenyje. Kai kurie kompleksiniai nitratai sunkiai tetirpsta. Praktiškai netirpų nitratą gamina organinis šarmas n i t r o n a s — $C_{20}H_{16}N_4$, kuris kartais vartojamas nitrato ionams nusodinti $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$ junginio pavidalu. Visi nitratai aukštoje temperatūroje skyla atpalaiduodami deguonį. Šarminių metalų nitratai atskelia tik $^1/_3$ deguonies ir virsta nitritais, tokį jų skilimą labai pagreitina kai kurie silpni reduktoriai, pvz. metalinis švinas. Nitratai yra stiprūs oksidintojai aukštoje temperatūroje. Vandeniniai nitratų tirpalai tėra tik silpni oksidintojai. Nitratų tirpalai, redukuojami vandeniliu, gamina

amoniaką. Aliuminis, cinkas arba Devardo lydinys tirpdami šarminiame nitratų tirpale kiekybiškai paverčia juos amoniaku.

Nitritinė rūgštis ir nitritai. Šarminių metalų nitritai gaunami silpnai redukuojant nitratus, pvz. natrio nitritas gaunamas lydant natrio nitratą su švinu:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO.$$

Rūgštys išstumia iš nitritų labai nepatvarią nitritinę rūgštį:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Nitritinė rūgštis dėl nepatvarumo yra aktinga medžiaga. Stiprūs oksidintojai, pvz. kalio permanganatas paverčia ją azoto rūgštimi. Reduktoriai gali ją paversti azoto oksidu, diazoto oksidu, hidroksilaminu ir amoniaku. Labai svarbus nitritinės rūgšties savumas yra sugebėjimas diazotinti organinius aminus, pvz. aniliną:

$$C_6H_5 . NH_2 + ONOH \rightarrow C_6H_5 . N : N . OH + H_2O.$$

Dėl tos priežasties natrio nitritas labai plačiai vartojamas azodažų gamyboje.

Daugelis nitritų gerai tirpsta vandenyje, pvz. 25° temp. 85,5 g $NaNO_2$ tirpsta 100 g vandens. Mažai tetirpsta sidabro nitritas (1 : 300). Šarminių metalų nitritai lydosi neskildami, o sunkiųjų metalų nitritai lydomi skyla, pvz. bario nitritas skyla 220°, sidabro 140°, o gyvsidabrio 75° temp.

Nitritinė rūgštis egzistuoja dviejose izomerinėse formose:

$$H - O - N = O \text{ ir } H - N \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O \end{matrix} .$$

Jų atitinkami derivatai žinomi organinėje chemijoje:

$$R - O - N = O \text{ ir } R - N \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O \end{matrix} , \text{ (R yra alkilas).}$$

Pernitritinė rūgštis. Vandenilio peroksido ir nitrito mišinys, parūgštintas sieros rūgštimi, išskiria bromą iš bromidų. Atskirai paimtos tos medžiagos, lygiai kaip ir azoto rūgštis, bromo neišskiria. Todėl manoma, kad nitritai su vandenilio peroksidu duoda azoto rūgšties izomerą — pernitritinę rūgštį — O = N — O — O — H.

Hiponitritinė rūgštis pasidaro redukuojant natrio amalgama azoto oksidų, nitritų arba azoto rūgšties vandeninius tirpalus. Tai yra nepatvari, silpna rūgštis. Ji skyla taip:

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O.$$

AZOTO HALOGENIDAI

Yra žinomos dvi rūšys azoto halogenidų, kurių sudėtį išreiškia bendros XN_3 ir NX_3 formulės (X reiškia halogeną). Pirmoji junginių rūšis yra azoto vandenilio rūgšties, o antroji — amoniako derivatai. Azoto vandenilio rūgšties derivatai yra labai nepatvarūs, amoniako derivatai yra žymiai patvaresni, o visų patvariausi yra oksihalogenidai. Svarbesnių halogenidų savumų rodikliai patiekti 36-je lentelėje.

36 lent.

	NF_3	NCl_3 NJ_3	NOF	NO_2F	NO_3F	NOCl	NO_2Cl	NOBr
Spalva	besp.	gelt. juod.	besp.	besp.	besp.	raudon. gelton.	besp.	rudas
Lyd. temp.	—208°	kamb. temp. skysti	—132°	—166°	—175°	—6°	—145°	—55°
Vir. temp.	—129°		—60°	—72°	—46°	—61°	—15°	19°
Lyg. sv.	1,885	1,65	1,326	1,796	1,507	1,592	1,41	

Azoto trichloridas — NCl_3 yra tamsiai geltonas, lakus, akis ėdąs skystis. Pašildytas iki 93° temp. arba susidūręs su medžiagomis, paimančiomis chlorą, kaip terpentinas ir kaučiukas — stipriai sprogsta. Jisai gaunamas leidžiant chlorą į konc. amonio chlorido tirpalą.

Azoto jodidas. Dedant jodą į amoniako vandeninį tirpalą, pasidaro ruda, stipriai sprogstanti medžiaga, kurios sudėtis atitinka maždaug $NJ_3 . NH_3$ formulę.

Nitrozilo chloridas — NOCl pasidaro įvairiose azoto rūgšties reakcijose. Tai yra raudonai geltonos, lengvai suskystinamos, ne-

sprogstančios dujos. Žemiau — 61° temp. jis virsta raudonais kristalais. Su vandeniu reaguoja taip:

$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl.$$

Toji reakcija yra apverčiama.

AZOTO SULFIDAI

Azoto sulfidas — N_4S_4 gaunamas veikiant siera skystą amoniaką:

$$10S + 16NH_3 = 6(NH_4)_2S + N_4S_4.$$

Tai yra geltoni, nepatvarūs kristalai, kurie nuo smūgio arba kaitinami gali sprogti:

$$N_4S_4 = 4S + 2N_2 + 128 \text{ kkal.}$$

Vandenyje jisai netirpsta, bet ilgai virinamas vandenyje skyla į amoniaką ir į deguonines sieros rūgštis. Tatai rodo, kad tame sulfide azotas yra neigiamoji, o siera teigiamoji dalis. Tuo būdu į jį reikia žiūrėti ne kaip į azoto sulfidą, bet kaip į sieros nitridą.

Azoto pentasulfidas — N_2S_5 pasidaro šildant po spaudimu azoto sulfido ir anglies disulfido mišinį. Tai yra tamsiai rudas, netirpus skystis. Kambario temperatūroje jis skyla pamažu, o kaitinamas — sprogsta. Būdamas vandenyje jisai pamažu išskiria sierą ir atpalaiduoja amoniaką.

Iš analizės. Analizinėje chemijoje susiduriama tik su amoniako, azoto rūgšties ir nitritinės rūgšties junginiais.

Amoniakas kokybiškai surandamas iš aštraus kvapo arba iš lakmuso dažymo, išstūmus jį šarmais iš amonio druskų. Maži jo kiekiai surandami Neslerio reagentu, kuris tinka ir kiekybiniam, kolorimetriniam nustatymui. Didesni amoniako kiekiai nustatomi alkalimetriškai.

Azoto rūgštis kokybiškai surandama dvivalentės geležies sulfatu iš rudos nitrozo-geležies (II) sulfato spalvos. Azoto rūgšties kiekybinis nustatymas atliekamas nitronu. Be to, galima Devardo lydiniu redukuoti ją iki amoniako ir nustatyti kaip amoniaką arba redukuoti gyvsidabriu iki NO ir išmatuoti NO tūrį.

Nitritinė rūgštis surandama panaudojant jos diazotinimo reakcijas, kurių rezultate pasidaro spalvotų organinių dažų. Tos reakcijos leidžia nustatyti nitritinę rūgštį ir kolorimetriškai. Didesni nitritų kiekiai nustatomi juos titruojant kalio permanganatu.

3. FOSFORAS

Fosforą atrado alchemikai 1669 m. Jisai buvo gautas kaitinant izoliuotą nuo oro išgarintą šlapumą. Šlapume visada esti fosfatų. Suanglėjus organinėms medžiagoms ir buvo redukuotas fosforas. Fosforą kaip elementą panaudojo Lavuazje degimo teorijai pagrįsti.

Fosforas randamas gamtoje įvairių fosfatų pavidalu. Svarbiausi fosforo mineralai yra fosforitas — $Ca_3(PO_4)_2$ ir apatitas $3Ca_3(PO_4)_2 . Ca(F, Cl)_2$. Iš retesniųjų mineralų paminėtini vivianitas — $Fe_3(PO_4)_2 . 8H_2O$ ir vavelitas — $3Al_2O_3 . 2P_2O_5 . 12H_2O$. Fosforo mineralų yra Kolos pusiasalyje ir kitose Tarybų Sąjungos vietose.

Kai kurie fosforo junginiai yra labai svarbūs augmenijai ir gyvūnijai. Gyvojoj gamtoj fosforas įeina į organinių junginių sudėtį, pvz. baltymų, smegenų. Kaulų ir dantų masė yra sudaryta iš hidroksilo ir karbonato apatitų:

$$3Ca_3(PO_4)_2 . CaCO_3 . H_2O, \quad 3Ca_3(PO_4)_2 . Ca(OH)_2.$$

Kaulai yra kietesni negu dantys ne todėl, kad jie būtų kitos sudėties, bet todėl, kad dantis sudarančių apatitų kristalai yra stambesni.

Gyvulių ir paukščių išmatose taip pat yra daug fosfatų. Gamtoje esantieji fosfatų sluoksniai ir yra atsiradę iš paukščių išmatų. Net ir šiuo metu kai kuriose Ramiojo vandenyno salose pastebimas paukščių išmatų sluoksnių susidarymas guano pavidalu. Guano supuvus, lietus išplauna tirpiąsias dalis ir lieka fosfatai. Pačiame guano be fosforo yra dar ir azoto junginių.

Gavimas. Fosforas gaunamas redukuojant fosforo pentoksidą anglimi:

$$P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P.$$

Redukcija vykdoma aukštoje temperatūroje, o besidestiliuojantis fosforas surenkamas po vandeniu ir taip laikomas apsaugoti jį nuo oksidacijos. Fosforui gauti žaliava imama paprastai fosforitas arba kaulų miltai, kurie sumaišomi su smėliu ir anglimi ir kaitinami elektros krosnyje. Pirmiausia silicio dioksidas išstumia iš fosforito fosforo pentoksidą:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5.$$

Po to anglis redukuoja pasidariusį pentoksidą iki fosforo. Abi reakcijos išreiškiamos viena lygtimi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P.$$

Savumai. Žinomos kelios fosforo modifikacijos. Baltasis fosforas yra vaško kietumo, savotiško kvapo medžiaga; lyg. sv. 1,82, lyd. temp. 44,1°, vir. temp. 280°. Vandenyje beveik netirpsta, bet lekia su vandens garais. Alkoholyje taip pat netirpsta. Kiek geriau tirpsta eteryje, benzole ir riebiuose aliejuose. Visų geriausiai tirpsta anglies tetrachloride, sieros chloride ir fosforo trichloride. Iš sieros chlorido išsikristalina kubinės sistemos kristalais.

Baltasis fosforas yra labai aktinga medžiaga. Susmulkintas — savaime užsidega. Būdamas gabale užsidega tik virš 50° temp. Trinamas ore taip pat užsidega. Degdamas fosforas virsta pentoksidu:

$$2P + \frac{5}{2}O_2 = P_2O_5 + 370 \text{ kkal.}$$

Tamsoje (ore) jisai šviečia, nes atsipalaiduojantieji jo garai sudega. Drėgname ore pamažu oksidindamasis baltasis fosforas virsta fosfitine ir hipofosfatine rūgštimis. Su halogenais, siera ir daugeliu metalų fosforas reaguoja labai energingai. Stiprūs oksidintojai, pvz. azoto rūgštis, paverčia jį fosforo rūgštimi. Fosforas tirpsta šiltuose šarmų tirpaluose:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2.$$

Fosforas išstumia iš druskų lengvai redukuojamus metalus, kaip auksą, sidabrą, varį, švinį.

Baltasis fosforas yra labai nuodingas. 0,1 g yra žmogui mirtina dozė. Apsinuodijimo atveju reikia stengtis galimai greičiau pašalinti iš skrandžio fosforą (išvemiant). Fosforo priešnuodis yra praskiestas vario sulfato tirpalas, kuris paverčia fosforą nekenksmingu vario fosfidu ir tuo pačiu metu sukelia vėmimą. Dėl baltojo fosforo nuodingumo jisai uždraustas vartoti degtukų gamyboje.

Baltasis fosforas, šildomas uždarame inde iki 260° temp., virsta mažiau aktingu ir visiškai nenuodingu raudonuoju fosforu. Tasai virtimas vyksta pamažu ir kambario temperatūroje veikiant šviesai. Raudonojo fosforo lyg. sv. yra 2,2. Jisai netirpsta anglies disulfide, ore užsidega tik 400° temp., su halogenais ir su siera reaguoja tik aukštesnėje temperatūroje ir neišstumia metalų iš jų druskų. Azoto rūgštis jį oksidina taip pat iki fosforo rūgšties. Trinamas su kalio perchloratu lengvai užsidega.

Raudonasis fosforas, virinamas fosforo tribromide, virsta rausvuoju fosforu, kuris, kaip baltasis fosforas, tirpsta šarmuose, nusodina varį vario sulfato tirpale, bet yra nenuodingas. Jo lyg. sv. 1,88. Į rausvąjį fosforą galima žiūrėti ne kaip į atskirą fosforo modifikaciją, bet kaip į smulkesnį raudonąjį fosforą.

Raudonasis fosforas yra ne vienalytė medžiaga, bet kelių modifikacijų mišinys. Jo svarbiausią dalį sudaro violetinis fosforas, atskirai gaunamas kristalinant fosforą iš sulydyto švino. Violetinio fosforo kristalų lyg. sv. yra 2,35. Įšildytas iki lyd. temp. arba paverstas garais jisai virsta baltuoju fosforu. Violetinis fosforas, būdamas nepatvarus aukštoje temperatūroje, neturi ir griežtai apibrėžtos lydymosi temperatūros. Jisai skystėja apie 600° temp. Galimas dalykas, kad raudonasis fosforas yra violetinio ir baltojo fosforo tirpalo violetiniame mišinys.

Baltasis fosforas, šildomas 200° temp. 12000 at spaudime, virsta juoduoju fosforu, kurio lyg. sv. 2,7. Jisai yra metalinės išvaizdos, gerai praleidžia elektrą ir šilimą.

Garų būsenoje iki 800° temp. fosforas susideda iš P_4 molekulių, kurios aukštesnėje temperatūroje disocijuoja į P_2 molekules.

Vartojimas. Baltojo fosforo vartojimas yra ribotas dėl didelio jo nuodingumo. Iš jo gaminami nuodai žiurkėms; kare jis vartojamas kaip padegamoji medžiaga. Daug raudonojo fosforo suvartojama degtukų pramonėje ir fosforo junginiams gaminti.

Degtukų galvutės daromos iš fosforo sulfido, kalio chlorato, klijų ir įvairių kitų priemaišų, o raudonasis fosforas esti brėžiamoje dėžutės vietoje. Brėžiant degtuką raudonojo fosforo dalelės pavirsta (nuo spaudimo) baltuoju fosforu, kuris užsidega ir uždega degią degtuko galvutę.

Fosforo junginiai yra labai gausūs. Didžiausios reikšmės turi fosfatai, vartojami kaip trąšos. Gamtoje randami fosforitai ir apatitai, būdami netirpūs, kaip trąšos mažai tetinka. Veikiant juos sieros rūgštimi, pasidaro tirpus dihidrofosfatas arba superfosfatas — $Ca(H_2PO_4)_2$, kuris ir vartojamas kaip trąšos. Labai svarbios fosforinės trąšos yra tomamilčiai, gaunami geležies fabrikuose. Tomamilčiuose esantieji fosfatai vandenyje netirpsta, bet augalai gali juos asimiliuoti. Kai kurios fosforinės trąšos, pvz. guano, kaulų, mėsos ir žuvies miltai turi dar ir azotinių medžiagų.

Fosfidais vadinami fosforo junginiai su metalais. Fosfidai skirstomi į dvi rūšis: fosfino derivatai ir intermetaliniams junginiams panašūs fosfidai. Fosfino tipo fosfidus galima gauti pakeitus metalais fosfino vandenilius. Visus juos skaido vanduo, pvz.:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3.$$

To tipo fosfidus gamina šarminiai, žemės šarminiai metalai ir aliuminis. Kitų metalų fosfidai yra intermetalinių junginių tipo; vanduo jų neskaido.

Fosfidai gaunami veikiant fosforą metalais arba redukuojant metalais fosfatus. Fosfidai yra sunkiai lydomi ir išlaiko aukštą temperatūrą.

Fosforo vandeniliai. Tikrai žinomi fosforo vandeniliai yra du: fosfinas — PH_3 ir difosfinas — P_2H_4. Fosfinas prijungia rūgštis panašiai amoniakui, o difosfinas tokio savumo neturi. Fosfinas, jungdamasis su rūgštimis, gamina f o s f o n i o druskas, kurios daugeliu atžvilgių yra panašios amonio druskoms.

F o s f i n a s — PH_3 gaunamas veikiant vandeniu fosfonio jodidą:

$$PH_4I + H_2O = PH_3 + H_2O + HI.$$

Fosfinas pasidaro veikiant druskos rūgštimi kalcio arba magnio fosfidą. Taip gautas fosfinas visuomet turi ir difosfino priemaišų. Fosfinas yra bespalvės, česnako kvapo, nuodingos dujos; vir. temp. —87,4°, lyd. temp. —133°. Vandenyje mažai tetirpsta. Grynas fosfinas užsidega 150° temp., o esant difosfino priemaišų, savaime užsidega jau ir kambario temperatūroje. Degdamas virsta fosforo ortorūgštimi.

Difosfinas — P_2H_4 pasidaro kaip pašalinis produktas gaminant fosfiną. Tai yra bespalvis skystis. Ore jis užsidega savaime. Kitų medžiagų paliestas, skyla į fosfiną ir kietą fosforo vandenilį.

Kietasis fosforo vandenilis — P_2H arba $P_{12}H_6$ pasidaro skylant difosfinui. Tai yra gelsvi, patvarūs ir netirpūs milteliai. Jie tirpsta tik difosfine ir skystame fosfore. Galimas dalykas, kad tai nėra atskiras individas, bet amorfinio fosforo ir difosfino sorbcijos produktas.

FOSFORO OKSIDAI

Degant fosforui deguonies pertekliuje, pasidaro fosforo pentoksidas — P_2O_5, o trūkstant deguonies — trioksidas — P_2O_3. Abiejų oksidų savotiškas junginys yra tetroksidas — P_2O_4, į kurį galima žiūrėti kaip į pentoksido ir trioksido mišinį:

$$P_2O_5 + P_2O_3 = 2P_2O_4.$$

Fosforo pentoksidas yra fosforo rūgšties — H_3PO_4, o trioksidas — fosfitinės rūgšties — H_3PO_3 anhidridas.

Fosforo pentoksidas — P_2O_5 gaminamas deginant baltąjį fosforą deguonies pertekliuje. Tai yra sniego išvaizdos, balta medžiaga. Ji labai godžiai traukia drėgmę. Su vandeniu gamina fosforo metarūgštį. Fosforo pentoksidas sublimuojasi 360° temp. Jisai vartojamas dujoms džiovinti ir kai kurioms sintezėms, ypač atskeliant vandenį iš kitų medžiagų.

Fosforo trioksidas — P_2O_3 gaunamas degant fosforui oro nepritekliuje. Jo lyd. temp. yra 22,5°, o vir. temp. 173°. Jo didesnis negu pentoksido lakumas leidžia jį nuo pastarojo lengvai atskirti. Sulydytas, ištirpintas ir garų būsenoje jis turi dvigubas molekules — P_4O_6. Įšildytas iki 210° temp. jisai skyla:

$$2P_4O_6 = 2P + 3P_2O_4.$$

Kaitinamas oro srovėje virsta pentoksidu. Net kambario temperatūroje jisai pamažu jungiasi su deguoniu. Fosforo trioksidas, kaip ir baltasis fosforas, yra labai nuodingas.

Šaltame vandenyje jisai pamažu virsta fosfitine rūgštimi, o karštame vandenyje skyla į fosforo vandenilį ir fosforo rūgštį. Jisai reaguoja su halogenais, o šildomas reaguoja ir su siera.

Veikiamas chloro vandeniliu virsta fosfitine rūgštimi ir fosforo trichloridu:

$$P_2O_3 + 3HCl = H_3PO_3 + PCl_3.$$

Fosforo tetroksidas — P_2O_4 gaunamas kaitinant fosforo trioksidą. Tai yra blizgantieji kristalai, tirpūs vandenyje. Tirpinant vandenyje, pasidaro ekvimolekuliniai fosfitinės ir fosforo rūgšties kiekiai:

$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3.$$

Tatai rodo, kad tetroksidas yra tri ir penta oksidų mišinys.

FOSFORO RŪGŠTYS

Fosforo oksidai jungiasi su viena, dviem arba trimis vandens molekulėmis ir duoda meta, piro ir orto rūgštis:

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ (fosforo metarūgštis)
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ („ piro- „)
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ („ orto- „)

$P_2O_3 + H_2O = 2HPO_2$ (fosfitinė metarūgštis)
$P_2O_3 + 2H_2O = H_4P_2O_5$ („ piro- „)
$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$ („ orto- „).

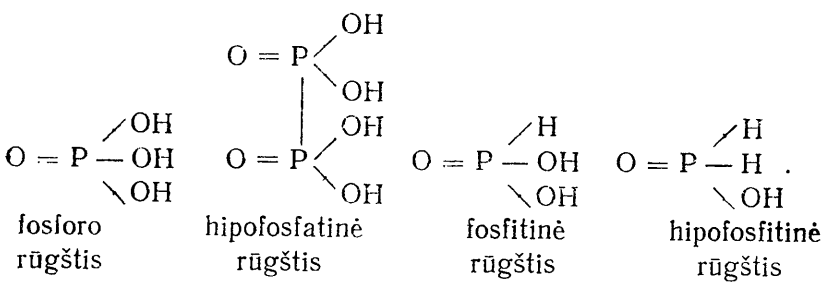
Be čia surašytų rūgščių yra žinomos dar hipofosfatinė — $H_4P_2O_6$ ir hipofosfitinė — H_3PO_2 rūgštys.

Visose rūgštyse fosforas yra teigiamo valentingumo. Fosforo rūgštyje fosforo valentingumas yra 5, hipofosfatinėje 4, fosfitinėje 3 ir hipofosfitinėje 1. Fosforo ortorūgštyje visi trys vandeniliai yra pakeičiami metalais, fosfitinėje rūgštyje tik du ir hipofosfitinėje tik vienas. Tuo būdu gaunamos atitinkamos druskos:

fosfatai:
- $M^IH_2PO_4$ dihidro ortofosfatas
- $M_2^IHPO_4$ hidro ortofosfatas
- $M_3^IPO_4$ ortofosfatas
- $M_2^IH_2P_2O_7$ dihidro pirofosfatas
- $M_4^IP_2O_7$ pirofosfatas
- M^IPO_3 metafosfatas

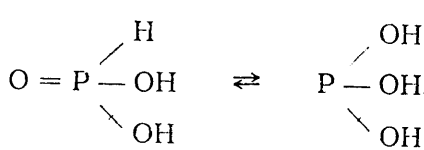
hipofosfatai	$M_2^IH_2P_2O_6$ dihidro hipofosfatas	$M_4^IP_2O_6$ hipofosfatas
fosfitai	$M^IH_2P\bar{O}_3$ dihidro fosfitas	$M_2^IHPO_3$ hidrofosfitas
	$M_2^IH_2P_2O_5$ pirofosfitas	M^IPO_2 metafosfitas
hipofosfitai	$M^IH_2PO_2$ hipofosfitas	

Turint galvoje esančių fosforo rūgštyse metalais pakeičiamų vandenilių kiekį, tenka priskirti joms sekančias struktūrines formules:



fosforo rūgštis — hipofosfatinė rūgštis — fosfitinė rūgštis — hipofosfitinė rūgštis.

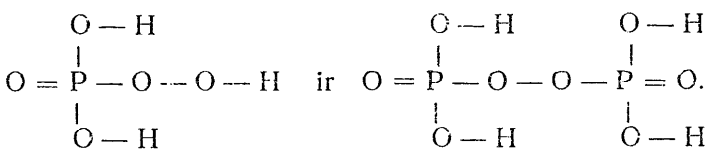
Kaip matyti iš struktūrinių formulių visose rūgštyse formalinis fosforo valentingumas yra 5. Fosfitinė rūgštis kai kuriuose junginiuose žinoma dviejose tautomerinėse formose, pvz. žinomi jos esteriai $OPR(OR)_2$ ir $P(OR)_3$ sudėties (R reiškia alkilą). Tų esterių buvimas rodo, kad tam tikrose sąlygose galima pusiausvyra:



Fosforo rūgštys yra nevienodo stiprumo, kaip tai matyti iš jų disociacijos konstantų 37 lent.

	H_3PO_4	$H_4P_2O_7$	$H_4P_2O_6$	H_3PO_3	H_3PO_2
K_1	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8{,}5 \cdot 10^{-2}$
K_2	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-7}$	—
K_3	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$5{,}4 \cdot 10^{-8}$	—	—
K_4	—	$6{,}0 \cdot 10^{-9}$	$9{,}4 \cdot 10^{-11}$	—	—

Yra žinomos ir dvi fosforo perrūgštės: fosforo monoperrūgštė — H_3PO_5 ir difosforo perrūgštė — $H_4P_2O_8$. Pirmoji gaunama iš orto-, o antroji iš pirorūgšties, pakeitus deguonies atomą peroksi —O—O— grupe. Jų struktūra turėtų būti ši:



Fosforo ortorūgštis. Fosforo pentoksidas su vandeniu gamina fosforo metarūgštį, kuri šaltame vandenyje pamažu, o karštame greitai virsta ortorūgštimi. Tasai virtimas greičiau vyksta esant vandenilio ionams. Laboratorijoje ji gaminama oksidinant fosforą azoto rūgštimi, o pramonėje gaunama veikiant fosforitus sieros rūgštimi.

Fosforo rūgštis yra ore drėgstą, permatomi kristalai, lyd. temp. 42°. Ji tirpsta ir minšta su vandeniu bet kuriais santykiais. Fosforo rūgštis vartojama tiršto koncentruoto tirpalo pavidalu. Techniška rūgštis vartojama trąšų gamyboje ir daug kur kitur. Gryna rūgštis vartojama farmaceutiniams preparatams gaminti, mineraliniams vandenims parūgštinti ir t. t. Ji yra nenuodinga ir skani (praskiestuose tirpaluose). Viennormalinio tirpalo disociacijos laipsnis yra 6%, o decinormalinio 12%.

Ortofosfatai. Fosforo rūgštis yra trivandenilė, todėl ji gamina tris druskų eiles: pirminius, antrinius ir tretinius fosfatus. Visi pirminiai fosfatai yra vandenyje tirpios medžiagos. Iš antrinių ir tretinių fosfatų tirpsta tik šarminių metalų druskos. Pirminiai fosfatai — $M^IH_2PO_4$ kaitinami atskelia vandenį ir virsta meta-

fosfatais, antriniai — $M_2^IHPO_4$ virsta pirofosfatais, o tretiniai nesikeičia. Didžioji fosfatų dalis tirpsta rūgštyse. Rūgštyse netirpios yra bismuto, alavo, titano, cirkonio ir hafnio druskos.

Šarminių metalų fosfatai gaunami neutralinant fosforo rūgštį atitinkamais šarmais arba karbonatais, o netirpūs fosfatai gaunami mainų reakcijose, pvz. netirpus sidabro fosfatas gaunamas taip:

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4.$$

Fosforo pirorūgštis — $H_4P_2O_7$. Šildant ortorūgštį 200—300° temp., atskyla vanduo ir pasidaro fosforo pirorūgštis:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Tai yra stiklo išvaizdos, tirpi medžiaga, lyd. temp. 61°. Su vandeniu kambario temperatūroje ji pamažu virsta ortorūgštimi. Virimo temperatūroje toji reakcija greitai įvyksta. Nors tai ir yra keturvandenilė rūgštis, bet ji gamina tik dvi druskų eiles: $M_2^IH_2P_2O_7$ ir $M_4^IP_2O_7$. Fosforo pirorūgštis yra žymiai stipresnė už fosforo ortorūgštį. Aplamai, kondensuojantis rūgščių molekulėmis, rūgštys pasidaro stipresnės.

Pirofosfatai gaunami kaitinant hidrofosfatus arba mainų reakcijomis:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O;$$
$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(CH_3COO)_2 = Pb_2P_2O_7 + 4NaCH_3COO.$$

Pirofosfatai yra panašūs į ortofosfatus, tik $Ag_4P_2O_7$ yra baltas. Hidropirofosfatai yra tirpūs. Iš normalių pirofosfatų tirpsta vandenyje tik šarminių metalų druskos.

Fosforo metarūgštis — HPO_3 pasidaro stovint P_2O_5 drėgname ore. Šildoma fosforo ortorūgštis pradžioje virsta piro-, o po to metarūgštimi. Tai yra kieta, stiklo išvaizdos, tirpi medžiaga. Šaltame vandenyje pamažu, o virinant greitai virsta ortorūgštimi. Ji labai stipriai koaguliuoja baltymus. Raudonoje kaitroje metarūgštis atskelia visą vandenį ir pradeda skleisti fosforo pentoksido garus. Metarūgštis duoda baltas nuosėdas su kalcio, bario chloridais ir albuminu. Tuo ji skiriasi nuo orto- ir pirorūgščių.

Metafosfatai gaunami kaitinant pirminius metalų fosfatus:

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Metafosfatai kaitinami su metalų oksidais virsta mišriais ortofosfatais:

$$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4.$$

Kadangi tokie mišrūs fosfatai dažnai turi jiems būdingas spalvas, tai toji reakcija pritaikoma kokybinėje analizėje. Tiek metarūgštis, tiek ir metafosfatai esti asocijuotų molekulių (1, 2, 3, 4, 6) pavidalu.

Fosforo perrūgštės — H_3PO_5 ir $H_4P_2O_8$ yra panašios į atitinkamas sieros perrūgštes. Perfosfatai gaunami elektrolizinant silpnai pašarmintus K_2HPO_4 tirpalus. Didėjant srovės tankiui, didėja diperfosfato, o mažėja monoperfosfato išeiga.

Hipofosfatai. Tos rūgšties visada šiek tiek pasidaro fosforui lėtai oksidinantis drėgname ore. Ji gamina didelius kristalus $H_4P_2O_6 . 2H_2O$ sudėties. Vandens tirpale ji pamažu, o esant azoto rūgšties, žymiai greičiau skyla pagal lygtį:

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4.$$

Ji yra silpnas reduktorius. Ji ir jos druskos labai retai tevartojamos. Pati rūgštis yra keturvandenilė ir gamina keturias druskų eiles.

Fosfitinė rūgštis ir fosfitai. Fosfitinė rūgštis — H_3PO_3 gaunama hidrolizinant fosforo trichloridą:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Tai yra bespalviai, vandenyje tirpūs kristalai, lyg. sv. 1,65, lyd. temp. 74°. Atominis vandenilis redukuoja fosfitinę rūgštį iki fosforo vandenilio. Ji, palyginti, nesunkiai oksidinasi iki fosforo rūgšties. Dėl tos priežasties fosfitinė rūgštis redukuoja tauriųjų metalų druskas iki palaidų metalų Hg^{++} paverčia Hg^{+}. Ją kaitinant vyksta oksiredukcija:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Jos vienas vandenilis yra prijungtas tiesiai prie fosforo, todėl ji gamina tik dvi druskų eiles: pirminius — $M^{I}H_2PO_3$ ir antrinius — $M_2^{I}HPO_3$ fosfitus. Šarminių metalų ir kalcio fosfitai tirpsta vandenyje, o kitų metalų fosfitai yra vandenyje netirpūs. Piro- ir metafosfitinės rūgštys iš ortorūgšties nepasidaro, nors kai kurios pirodruskos ($Na_4P_2O_5$) yra žinomos.

Hipofosfitai. Hipofosfitinė rūgštis — H_3PO_2 pasidaro greta fosforo vandenilio, tirpstant fosforui kalio šarmuose. Palaida rūgštis yra bespalvės plokštelės, lyd. temp. 26,5°. Atominis vandenilis redukuoja jos tirpalus iki fosforo vande-

nilio. Ji pati yra taip pat reduktorius; aukso ir sidabro druskas ji redukuoja iki palaidų metalų, o pati virsta fosfitine rūgštimi. Ji savotiškai elgiasi su vario druskų tirpalais, nes išskiria ne varį, bet vario hidridą. Ji gamina tik vieną druskų eilę, nes du jos vandeniliai yra prijungti tiesiai prie fosforo. Visi hipofosfitai tirpsta vandenyje, o šarminių metalų druskos tirpsta net alkoholyje.

FOSFORO HALOGENIDAI

Yra žinoma visa eilė fosforo halogenidų, kurių svarbiausi savumų rodikliai duoti 38-je lentelėje.

38 lent.

	PF_3 besp. dujos, lyd. temp. —160°, vir. temp. —95°	PF_5 besp. dujos, lyd. temp. —83° vir. temp. —75°
PCl_2 besp. skystis vir. temp. 180° lyd. temp. —28°	PCl_3 besp. skystis vir. temp. 76° lyd. temp. —91°	PCl_5 besp. kristalai
	PBr_3 besp. skystis vir. temp. 76°	PBr_5 raud. geltonos adatelės vir. temp. 106°
P_2J_4 oranž. prizmės lyd. temp. 110°	PJ_3 heksagon. prizmės lyd. temp. 61°	PJ_5 raud. prizmės

Kai kurie halogenidai, ypač fluoridai pajėgia prijungti halogenų ionus ir gaminti atitinkamas rūgštis arba druskas, pvz. HPF_6. Yra žinomi ir oksihalogenidai kaip nepilnos hidrolizės produktai. Fosforo dihalogenidai yra dar nepakankamai ištirti ir iš viso jie turi tik teorinės reikšmės.

Fosforo fluoridai pasidaro veikiant fosforo chloridus arseno fluoridu:

$$PCl_3 + AsF_3 = PF_3 + AsCl_3;$$
$$3PCl_5 + 5AsF_3 = 3PF_5 + 5AsCl_3.$$

Tai yra patvarios, bespalvės dujos.

Fosforo trichloridas — PCl_3 pasidaro degant fosforui sauso chloro nepritekliuje. Pentachlorido priemaišos pašalinamos veikiant smulkiu baltuoju fosforu, kuris pentachloridą redukuoja iki trichlorido. Tai yra ore rūkstąs skystis, lyg. sv. 1,57. Jisai lengvai prijungia kitas medžiagas. Jo nesotumas pasireiškia lengvu deguonies prijungimu, pasidarant oksichloridui — $POCl_3$. Su siera gamina tiochloridą — $PSCl_3$. Chloras paverčia jį pentachloridu.

Fosforo pentachloridas — PCl_5 gaunamas veikiant chloru fosforo trichloridą:

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5 + 30\ kkal.$$

Tai yra balta, kristalinė masė. Jis sublimuojasi 100° temp. nesilydydamas. Jisai kartais turi žalsvą spalvą, nes iš dalies yra disocijuotas į trichloridą ir palaidą chlorą. Su vandeniu pirmiausia gaminasi fosforo oksichloridas, o vėliau — fosforo ortorūgštis:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl;$$
$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl.$$

Aplamai, medžiagos, turinčios hidroksilo grupes, lengvai reaguoja su fosforo pentachloridu, pvz. acto rūgštis virsta acetilchloridu, o sieros rūgštis — chlorsulfonine rūgštimi:

$$CH_3COOH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + CH_3COCl;$$
$$SO_2(OH)_2 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + SO_2 . OH . Cl.$$

Fosforo oksichloridas — $POCl_3$ yra bespalvis, ore rūkstąs skystis, lyg. sv. 1,7, vir. temp. 108°, lyd. temp. 1°. Jisai patogu gauti veikiant fosforo pentachloridu oksalo rūgštį:

$$PCl_5 + H_2C_2O_4 = POCl_3 + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Jisai, kaip ir pentachloridas, taip pat pakeičia chlorą hidroksilu:

$$POCl_3 + 3\dot{R}OH = H_3PO_4 + 3RCl.$$

Visi fosforo chloridai vartojami gaminant organinius preparatus, kai hidroksilą reikia pakeisti chloru.

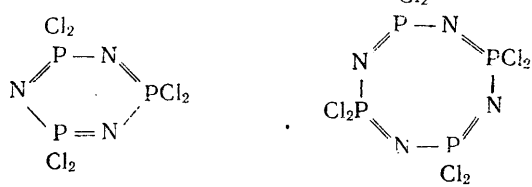
Fosforo tribromidas ir trijodidas pasidaro tiesiai iš elementų esant trupučiui anglies disulfido. PBr_3 yra bespalvis skystis, vir. temp. 172°, lyd. temp. — 41°. PJ_3 yra raudoni kristalai, lyd. temp. 61°.

ĮVAIRŪS FOSFORO JUNGINIAI

Fosforo sulfidai gaunami lydant raudonąjį fosforą su siera anglies dioksido atmosferoje. Yra žinomi tokie sulfidai: P_4S_3, P_4S_7, P_2S_5 ir P_4S_5. Visi jie yra geltonos, kristalinės, sausame ore patvarios medžiagos. Kaitinami izoliuoti nuo oro deguonies, destiliuojasi neskildami. Jų virimo temperatūros yra virš 400°. P_4S_3 neskyla ir drėgname ore. Kiti sulfidai drėgname ore kvepia sieros vandeniliu. Šildomi ore, jie užsidega. P_2S_5 vartojamas įvesti sierai vietoj deguonies į organinius junginius. P_4S_3 vartojamas lengvai užsidegantiems degtukams gaminti.

Fosforo junginiai su azotu. Iš binarinių tos rūšies junginių gryname pavidale žinomas tik vienas P_3N_5. Jisai gaunamas šildant P_2S_5 su amoniaku. Tai yra bespalviai ir bekvapiai patvarūs milteliai. Šildomas iki 760° temp. skyla į elementus.

Šildant fosforo pentachloridą su amonio chloridu, gaunami fosforo nitrito halogenidai bendros $(PNCl_2)_n$ formulės. Tai yra kietos, kristalinės medžiagos. Yra žinomi polimerai, kuriuose n lygus 2, 4 ir 5. Jie atskiriami frakciniu destiliavimu. Tri- ir tetrajunginiams priskiriama ši struktūra:



Hidrolizinant fosforo nitrilo halogenidus, gaunamos metafosfimo rūgštys bendros $[PN(OH)_2]_n$ formulės. Tai yra labai patvarūs junginiai. Yra žinomi ir tų rūgščių amidai, pvz. $P_3N_3(OH)_4(NH_2)_2$.

Veikiant amoniaku fosforo pentachloridą, gaunami junginiai vadinami fosfamais, jų bendra formulė yra $(PN_2H)_n$. Šildomi ore, jie virsta fosforo pentoksidu.

Iš analizės. Teismo chemijoje baltasis fosforas surandamas iš švitėjimo destiliuojant tiriamą medžiagą su vandens garais. Tamsiame kambaryje švitėjimas matyti šaldytuve, kur kondensuojasi vandens garai, nes tik toje vietoje fosforas susiduria su oru. Lengviausiai identifikuojamas fosforas ortofosfatų pavidalu. Fosforo ortorūgštis surandama iš geltonų amonio fosfomolibdato nuosėdų. Toji reakcija tinka ir kiekybiniam fosfato nustatymui. Dažniausiai fosfatai nusodinami magnio amonio fosfato pavidalu, o sveriami kaip pirofosfatai.

4. ARSENAS

Arseno mineralus realgarą ir auripigmentą žinojo jau net senieji graikai. Palaidas arsenas pradėta gaminti tik viduramžiais. Arseno junginiai vartojami gydymo reikalams nuo jatrochemijos laikų. Kai kurie alchemikai laikė arseną svarbiausia metalų sudedamąja dalimi (panašiai kaip sierą). Kadangi arsenas suteikia variui baltą spalvą, atseit, transmutuoja jį į sidabrą, tai tasai reiškinys suvaidino nemenką vaidmenį alchemikų pažiūrose.

Gamtoje randama ir palaido arseno, bet tik nedideliais kiekiais. Didesni arseno kiekiai randami mineralų pavidalu. Dažniau sutinkami mineralai yra arsenidai, tai yra metalų junginiai su arsenu. Visų dažniausiai sutinkami arseno mineralai yra arsenidų izomorfiniai mišiniai su sulfidais. Svarbiausi arseno mineralai yra realgaras — AsS, auripigmentas — As_2S_3 ir arsenopiritas — FeAsS. Be to, beveik visuose natūraliuose sulfiduose esti po truputį arseno, kuris sudaro kartais daug rūpesčių eksploatuojant sulfidus.

Arseno mineralų yra Rytų Sibire.

Gavimas. Palaidas arsenas dažniausiai gaunamas kaitinant izoliuotą nuo oro deguonies arseno piritą:

$$FeAsS = FeS + As.$$

Galima gauti arseną ir redukuojant jo oksidą anglimi; bet to nedaroma, nes palaidas arsenas retai tevartojamas ir yra pigesnis negu trioksidas.

Savumai. Arsenas, kaip ir fosforas, yra žinomas keliose modifikacijose. Dažniausiai sutinkamas vadinamasis metalinis arsenas. Jis yra pilkas, trapus, blizga kaip metalas ir praleidžia elektros srovę (4% Ag laidumo). Jo lyg. sv. 5,72, 633° temp. sublimuojasi nesilydydamas. 36 atmosferų spaudime lydosi 817° temp. Iki 800° arseno garai, sprendžiant iš tankumo, yra sudaryti iš As_4, o virš 1700° temp. iš As_2 molekulių. Arseno garai yra be spalvos, bet greitai ataušinti virsta geltonuoju arsenu, kuris yra minkštas, tirpsta anglies disulfide, lekia su vandens garais, yra aktingas ir savumais labai primena baltąjį fosforą. Geltonasis arsenas yra nepatvarus; veikiant švie-

sai arba pašildžius, jisai greitai virsta patvaria, metaline modifikacija. Trečioji arseno modifikacija, juodasis arsenas, pasidaro kaitinant vamzdelyje arseno vandenilį. Jisai sudaro vadinamąjį arseno veidrodį, gaunamą teismo cheminėje analizėje kaip arseno buvimo įrodymą. Redukuojant arseno junginių tirpalus dvivalenčiu alavu, gaunama dar viena — rudojo arseno — modifikacija. Tiek juodasis, tiek rudasis arsenas yra tur būt ne atskiros modifikacijos, bet tik įvairaus smulkumo metalinis arsenas. Kaitinamas ore arsenas sudega į baltą arseno trioksidą — As_2O_3, skleisdamas į česnako panašų kvapą. Koncentruota azoto rūgštis arba jos mišinys su druskos rūgštimi oksidina arseną iki arseno rūgšties; praskiesta azoto, koncentruota sieros rūgštis arba karšti šarmų tirpalai paverčia jį arsenitine rūgštimi. Su metalais arsenas lengvai gamina lydinius. Arseno lydiniai yra labai trapūs. Kai kurie lydiniai pasidaro trapūs jau nuo arseno pėdsakų, pvz. 0,1% arseno padaro auksą trapų.

Vartojimas. Palaidas arsenas vartojamas beveik tiktai šratų gamyboje. Arsenas padaro šratus žymiai kietesnius. Iš arseno junginių daugiausia suvartojama jo trioksido ir sulfidų. Reikia atkreipti dėmesį į labai didelį arseno junginių nuodingumą. Mirtis įvyksta dažniausiai ne tuojau, bet po kelių labai sunkių, skausmingų dienų. Arseno junginių nuodingumas leidžia juos vartoti kaip priemonę kovoje su įvairiais kenkėjais. Kita vertus, arseno junginių fiziologinis veikimas panaudojamas medicinoje gydymo reikalams.

Arseno junginiai. Arsenas junginiuose esti trivalentis ir penkiavalentis. Nemetalinė arseno prigimtis pasireiškia tuo, kad jisai lengvai sudaro arsenito ir arsenato neigiamus ionus ir duoda atitinkamas rūgštis, bet ne šarmus. Arseno hidridas, kaip ir kitų metaloidų hidridai, yra dujos. Daugelis arseno junginių panašūs į atitinkamus fosforo junginius (arsenatai-fosfatai).

Arseno vandenilis — AsH_3, kartais vadinamas arsinu, pasidaro redukuojant atominiu vandeniliu arseno junginių tirpalus. Praktiškai toji reakcija atliekama tuo būdu, kad į sieros rūgštimi parūgštintą arseno junginio tirpalą įdedama cinko. Cinkas

išstumia rūgšties vandenilį, kuris atominėje būsenoje redukuoja arseną:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Tai yra bespalvės, česnako kvapo, nepaprastai nuodingos dujos. Jos skystėja — 55°, o kietėja — 114° temp. Padegtas arseno vandenilis sudega iki arseno trioksido ir vandens. Palietus liepsną šalto porceliano paviršiumi, sudega tik vandenilis, o arsenas nusėda rudai juodos dėmės pavidalu (Maršo reakcija). Panašios nuosėdos pasidaro kaitinant stiklinį vamzdelį, kuriuo eina arseno vandenilis. Tos nuosėdos tirpsta natrio hipochlorito arba vandenilio peroksido ir natrio šarmų tirpale virsdamos natrio arsenatu. Arseno vandenilis yra stiprus reduktorius, jisai redukuoja sidabrą iš jo druskų:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 6HNO_3.$$

Su kietu sidabro nitratu pasidaro geltonos spalvos dvigubas junginys — $AsAg_3 . 3AgNO_3$. Tai yra Guceito reakcija, vartojama arsenui surasti (kaip ir Maršo reakcija).

Organiniai arsinai. Arseno trichloridas su cinko alkilais gamina organinius arsinus:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2.$$

Trimetilis arsinas, lygiai kaip ir kiti arsinai, yra labai nuodingos, karo ginklu vartotos medžiagos. Organinius arsinus oksidinant deguonimi, siera arba halogenais, pasidaro šie junginiai: $(CH_3)_3AsO$, $(CH_3)_3AsS$, $(CH_3)_3AsCl_2$.

Kaitinant arseno trioksidą su kalio acetatu, atsipalaiduoja labai dvokiančios dujos, kurių svarbiausioji sudedamoji dalis yra kakodilo oksidas — $[(CH_3)_2As]_2O$. Visi tie junginiai pasižymi aktingumu; juose esantis kakodilo radikalas — $(CH_3)_2As$ — žinomas ir palaidas $[(CH_3)_2As — As(CH_3)_2$ sudėties]. Savo sudėtimi jisai primena hidraziną ir difosfiną.

Arsenidai. Metalų junginiai su arsenu vadinami arsenidais. Dažniausiai jie gaunami lydant arseną su atitinkamu metalu. Kai kurie arsenidai pasidaro leidžiant arseno vandenilį į metalo druskos tirpalą; taip gaunamas vario arsenidas — Cu_3As_2. Šarminių ir žemės šarminių metalų arsenidai, veikiami vandeniu arba rūgštimis, atpalaiduoja arseno vandenilį, todėl į juos reikia žiūrėti kaip į arseno vandenilio derivatus. Kiti arsenidai yra patvarūs vandens ir rūgščių atžvilgiu, ir savo sudėtimi ir savumais yra panašūs į intermetalinius junginius. Natūralūs arsenidai priklauso antrajam arsenidų tipui.

ARSENO OKSIDAI IR HIDROKSIDAI

Arsenas gamina du oksidu — As_2O_3 ir As_2O_5. Trečiasis oksidas — As_2O_4 yra trioksido ir pentoksido mišinys. Į arseno trioksidą reikia žiūrėti kaip į arsenitinės rūgšties anhidridą, o arseno pentoksidas yra arseno rūgšties anhidridas. Atitinkamos druskos vadinamos arsenitais ir arsenatais.

Arseno trioksidas — As_2O_3 (aršenikas) gaunamas kaitinant arsenidus atvirame ore:

$$2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3.$$

Deginant įvairius sulfidus, esantieji juose arseno junginiai visada išlekia trioksido pavidalu. Kad trioksidas nusėstų, atsipalaiduojančios dujos leidžiamos per ilgus kanalus. Taip gautas trioksidas išvalomas sublimuojant. Tai yra balti milteliai arba stiklo išvaizdos masė, lyg. sv. 3,7. Kristalinasi kubinėn sistemon. Kita jo monoklininė modifikacija yra patvari virš 221° temp. Kaitinamas jisai sublimuojasi ir virš 310° temp. kondensuojasi į stiklo pavidalo masę, o žemiau tos temperatūros — į smulkius baltus miltelius. Iki 800° temp. jo garų tankumas atitinka As_4O_6 formulę ir tik virš 1800° temp. jo molekulės pasidaro viengubos (As_2O_3).

Arseno trioksido tirpalai veikiami dvivalenčio alavo druskų tirpalu konc. druskos rūgštyje, atpalaiduoja metalinį arseną. Tuo remiasi garsioji Betendorfo reakcija arsenui surasti.

Rūgščiuose tirpaluose atominis vandenilis paverčia arseno trioksidą arseno vandeniliu, o oksidintojai — arseno rūgštimi.

Arseno trioksido stiklo išvaizdos atmaina geriau tirpsta vandenyje negu jo baltieji milteliai: 100-te vandens dalių 0° temp. tirpsta 1,2, 25° — 2,1, o 75° temp. 6 g As_2O_3.

0,1 g arseno trioksido yra mirtinga dozė suaugusiam žmogui; tačiau organizmas gali prie arseno priprasti, o tuomet ir keliskart didesnės dozės jokių apsinuodijimo reiškinių nebesukelia. Arseno trioksido priešnuodis yra šviežiai pagamintas trivalentės geležies hidroksidas, kuris absorbuoja nuodą ir padaro jį nekenksmingu. Magnio oksidas taip pat gamina netirpų junginį.

Arseno trioksidas vartojamas kovai su kenkėjais, žalioms odoms konservuoti, dažams ir vaistams gaminti.

Arsenitai. Arsenitinė rūgštis žinoma tik tirpaluose. Ji pasidaro ištirpus vandenyje arseno trioksidui. Nėra žinoma ar ji turi orto — H_3AsO_3, meta — $HAsO_2$, ar eventualiai heksahidrokso — $H_3As(OH)_6$ sudėtį. Ji yra amfoterinė, todėl jos skilimą jonais galima vaizduotis taip:

$$AsO_3^{---} + 3H^+ \rightleftarrows H_3AsO_3 \rightleftarrows As^{+++} + 3OH^-.$$

Šarminių metalų arsenitai tirpsta vandenyje, žemės šarminių metalų druskos mažai tetirpsta, o sunkiųjų metalų druskos visiškai netirpsta. Vieni metalai daugiau linkę gaminti meta-, o kiti orto-arsenitus, pvz. $KAsO_2$, Ag_3AsO_3, $Cu(AsO_2)_2$. Gražios, žalios spalvos vario arsenitas vartojamas kaip žalias dažas (nuodingas!).

Arseno pentoksidas ir arsenatai. Arseno pentoksidas gaunamas atimant vandenį iš arseno rūgšties. Tai yra stiklo išvaizdos, traukianti drėgmę masė. Su vandeniu ji gamina arseno rūgštį. Arseno rūgštis gaunama oksidinant azoto rūgštimi palaidą arseną arba arseno trioksidą. Tai yra smulkūs, bespalviai, ore drėgstą kristalai $H_3AsO_4 . ½H_2O$ sudėties. Arseno rūgštis rūgščiuose tirpaluose yra stiprus oksidintojas, tuo remiasi jos vartojimas organinių dažų gamyboje. Iš jos gaminami labai svarbūs sifiliui gydyti organiniai s a l v a r s a n o preparatai. Ji yra trivandenilė, vidutinio stiprumo, gerai vandenyje tirpstanti rūgštis. Jos atskirų laipsnių disociacijos konstantos 25° temp. yra šios: $K_1 = 5 . 10^{-3}$, $K_2 = 4 . 10^{-5}$ ir $K_3 = 6 . 10^{-10}$.

Arsenatai daugeliu atžvilgių yra labai panašūs į fosfatus. Kai kurios druskos yra izomorfinės su atitinkamais fosfatais. Magnio amonio arsenatas pasidaro lygiai taip pat kaip fosfatas ir kaitinamas virsta piroarsenatu:

$$2NH_4MgAsO_4 . 6H_2O = Mg_2As_2O_7 + 2NH_3\uparrow + 7H_2O.$$

Arsenas kiekybiškai nustatomas magnio piroarsenato pavidalu. Kai kurie arsenatai vartojami kenkėjams naikinti.

ARSENO HALOGENIDAI

Šiuo metu tikrai yra žinomi šie arseno halogenidai: AsF_3, AsF_5, $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_2, AsJ_3. Visi halogenidai gaunami tiesiai iš elementų. Jie prijungia kitas medžiagas, ypač amoniaką. Arseno jodidai yra spalvoti, o kiti halogenidai bespalviai. Kai kurių arseno halogenidų savumų rodikliai duoti 39 lent.

39 lent.

	Lyd. temp.	Vir. temp.		Lyd. temp.	Vir. temp.
AsF_3	—	63°	AsF_5	—80°	—53°
$AsCl_3$	—18°	130°	$AsCl_5$	—40°	
$AsBr_3$	31°	220°	$AsBr_5$	—	
AsJ_3	146°	apie 400°	AsJ_5	70°	

Arseno trifluoridas — AsF_3 pasidaro kaitinant arseno trioksido, kalcio fluorido ir sieros rūgšties mišinį. Tai yra rūkstąs, stiklą ėdantis skystis. Jis prijungia amoniaką pasidarant $AsF_3 . 5NH_3$ kristalams.

Arseno trichloridas — $AsCl_3$ yra bespalvis ore rūkstąs skystis, gaunamas tiesiai iš elementų. Tirpstant arsenitams druskos rūgštyje ne visas arsenas virsta chloridu, nes nusistovi pusiausvyra:

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O.$$

Tačiau iš konc. druskos rūgšties galima visą arseną nudestiliuoti drauge su HCl arseno trichlorido pavidalu. Tuo paremtas yra arseno atskyrimas nuo alavo ir stibio.

Arseno tribromidas — $AsBr_5$ gaunamas tiesiog iš elementų. Tai yra bespalvės prizmės.

Arseno jodidai — AsJ_2, AsJ_3 ir AsJ_5 gaunami tiesiog iš elementų. Tai yra kietos medžiagos. Dijodidas ir trijodidas yra raudoni, o pentajodidas — rudas. Dijodidas iš lėto skyla ir virsta trijodidu, o pastarasis su jodu duoda pentajodidą.

ARSENO SULFIDAI

Lydant ir sublimuojant arseną su siera, gaunami įvairios sudėties sulfidai, pvz. AsS, As_2S_3 ir As_2S_5. Trivalenčio arseno sulfidas — As_2S_3 patogiausia gauti veikiant sieros vandeniliu parūgštintus arsenitų tirpalus:

$$2As^{+++} + 3H_2S = As_2S_3 + 6H^+.$$

Penkiavalenčio arseno sulfidas tokiu pat būdu gaunamas iš parūgštintų arsenatų tirpalų. Sieros vandenilis redukuoja penkiavalentį arseną iki trivalenčio; todėl čia lengvai gali pasidaryti sulfidų ir palaidos sieros mišiniai:

$$3As^{+++++} + 5H_2S = As_2S_3 + 2S + 10H^+.$$

Gamtoje randamas realgaras AsS gaminamas ir dirbtiniu būdu. Jis vartojamas dažų ir raketų gamyboje. Tai yra oranžinės spalvos medžiaga, kuri destiliuojasi neskildama.

Randamas gamtoje geltonas auripigmentas As_2S_3 vartojamas kaip dažas. Jisai labai linkęs gaminti koloidinius tirpalus. 310° temp. lydosi virsdamas raudonu skysčiu, o 707° temp. verda neskildamas. Vandenyje ir neoksidinančiose rūgštyse jisai netirpsta. Šarmuose, šarminių metalų ir amonio sulfidų tirpaluose tirpsta virsdamas tioarsenatu:

$$As_2S_3 + 3S^{--} = 2AsS_3^{---}.$$

Tirpdamas šarmuose virsta tioarsenito ir arsenito mišiniu:

$$As_2S_3 + 6OH^- = AsS_3^{---} + AsO_3^{---} + 3H_2O.$$

Visiškai panašiai reaguoja ir su karbonatais. Arseno trisulfidas veikiamas amonio polisulfidu virsta tioarsenatu. Jį oksidina polisulfido siera:

$$As_2S_3 + 3S^{--} + 2S = 2AsS_4^{---}.$$

Arseno pentasulfidas, tirpdamas sulfidų tirpaluose, taip pat virsta tioarsenatu. Rūgštinant tioarsenitų arba tioarsenatų tirpalus, išsiskiria atitinkami arseno tri- arba pentasulfidai. Ardant tioarsenatus rūgštimis, gaunamas raudonas pentasulfidas:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Iš analizės. Arsenas surandamas kokybiškai dažniausiai Betendorfo reagentu, t. y. dvivalenčio alavo chloridu, ištirpintu druskos rūgštyje. Tasai reagentas redukuoja tirpius arseno junginius iki palaido elemento. Teismo ir kartais pramonės reikalams arsenas konstatuojamas Maršo arba Guceito reakcijomis.

Trivalentis arsenas nustatomas kiekybiškai, nusodinus jį kaip trisulfidą — As_2S_3; tokiame pavidale jisai išdžiovinamas ir pasveriamas. Penkiavalentis arsenas nusodinamas iš amoniakinio tirpalo magnio amonio arsenato pavidalu. Kaitinamas magnio amonio arsenatas virsta piroarsenatu, kuris ir pasveriamas.

5. STIBIS

Stibio mineralas antimonitas buvo žinomas jau žiloje senovėje. Jį naudodavo antakiams ir blakstienoms dažyti. 15-me šimtmetyje jau mokėta gauti palaidas metalas, kuris tuojau pradėta vartoti švino lydiniams gaminti. Viduramžiais stibio preparatai buvo plačiai vartojami gydymo reikalams. Dabartiniu metu Sb junginiai mažai bevartojami medicinoje. Tik kai kurie jo junginiai su organinėmis medžiagomis pritaikomi tropiškoms ligoms gydyti.

Svarbiausias gamtoje randamas stibio mineralas yra antimonitas — Sb_2S_3. Be to, stibis randamas dažnai kaip priemaiša vario, švino, sidabro ir kituose mineraluose. Yra žinomi ir tokie mineralai, kuriuose stibis sudaro sudedamąją dalį, ypač dvigubuose sulfiduose, pvz. ulmanitas — NiSbS, burnonitas — $3(Pb,Cu)_2S \cdot Sb_2S_3$, bulanžeritas — $5PbS \cdot 2Sb_2S_3$ ir kiti. Stibio mineralų randama Vidurinėje Azijoje.

Gavimas. Stibis gaunamas lydant jo sulfidą su geležimi arba redukuojant oksidą anglimi. Oksidas gaunamas deginant sulfidą atvirame ore.

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS;$$
$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2;$$
$$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO.$$

Kai antimonitas turi daug priemaišų, jisai kaitinamas; tuomet stibio trisulfidas susilydo, atsiskiria nuo padermės ir išteka.

Savumai. Stibis yra baltas, blizgantis, trapus metalas; lyg. sv. 6,69, vir. temp. 1640°, lyd. temp. 630°. Jo elektrinis laidumas sudaro tik apie 4% sidabro laidumo. Stibis yra žinomas keliose modifikacijose. Paprastasis metalinis stibis kristalinasi heksagonalinės sistemos kristalais. Leidžiant deguonį į stibio vandenilį — 90° temp., gaunama geltonoji Sb modifikacija. Geltonasis stibis yra nepatvarus, aukštesnėje temperatūroje arba veikiant šviesai, jisai virsta juoduoju stibiu. Juodasis stibis gaunamas staiga ataušinus stibio garus; jo lyg. sv. 5,3. Jisai yra aktingesnis negu metalinis, ore lengvai oksidinasi, gali net užsidegti. Šildomas izoliuotas nuo oro, jis virsta metaliniu stibiu.

Elektrolizinant stibio halogenidus, esant dideliam srovės tankumui, prie katodo išsiskiria sprogstąs stibis. Jisai sutrenk-

tas arba trinamas silpnai sprogsta. Tai yra amorfinė modifikacija, kuri nuo smūgio virsta kristaline, o staiga atsipalaidavusi kristalinimosi šilima sudaro sprogimo įspūdį.

Metalinis stibis yra patvarus ore, bet pašildytas aukščiau virimo temperatūros, užsidega ir virsta trioksidu — Sb_2O_3. Vandens garai raudonoje kaitroje jį taip pat paverčia trioksidu. Smulkus stibis dega chloro atmosferoje virsdamas pentachloridu — $SbCl_5$. Lydomas su siera, fosforu, arsenu ir metalais gamina atitinkamus junginius (kartais lydinius). Druskos rūgštyje ir praskiestoje sieros rūgštyje netirpsta, konc. sieros rūgštyje virsta sulfatu, o azoto rūgštis, priklausomai nuo koncentracijos, paverčia stibį di- arba pentoksidu.

Vartojimas. Metalinis stibis vartojamas tik lydiniams gaminti. Jisai labai padidina minkštų metalų, kaip švinas ir alavas, kietumą. Spaustuvių šriftas daromas iš švino su 15—25% stibio ir dažnai su trupučiu alavo. Daug stibio suvartojama įvairių rūšių babito lydiniams gaminti. Babitas turi neaukštą lyd. temp. ir pamažu tedyla, todėl jis vartojamas guoliams gaminti. Babitą sudaro alavas, švinas, stibis ir varis įvairiais santykiais, stibio jame esti nuo 8 iki 18%.

Savu laiku stibio junginiai buvo labai plačiai vartojami gydymo reikalams. Dar ir dabar vartojamas stibio pentasulfidas ir kalio stibio tartaratas. Pastaruoju metu stibis ir ypač įvairūs stibio organiniai preparatai vėl įgyja didesnės reikšmės gydymo reikalams.

Daug stibio sulfido suvartojama kaučiukui vulkanizuoti. Švino stibiatas vartojamas kaip geltoni dažai.

Stibio junginiai. Yra žinomi daugiausia trivalenčio ir penkiavalenčio stibio junginiai. Penkiavalentis stibis, ypač rūgščiame tarpe yra oksidintojas ir patsai virsta trivalenčiu, pvz. penkiavalentis stibis oksidina jodidus iki palaido jodo. Yra žinomi ir keturvalenčio stibio junginiai; jie yra spalvoti. Penkiavalenčio ir trivalenčio stibio junginiai, išskyrus sulfidus, yra bespalviai arba tik silpnai nudažyti.

Stibio vandenilis — SbH_3 pasidaro veikiant atominiu vandeniliu stibio druskų tirpalus. Tai yra bespalvės nemalonaus kvapo, nuodingos dujos, tru-

putį tirpstančios vandenyje, kiek geriau alkoholyje ir gana gerai anglies disulfide. Jisai verda — 18° ir stingsta — 91,5° temp. Ore dega blyškia liepsna. Toji liepsna, palietusi šaltą porceliano paviršių, palieka juodą metalinio stibio dėmę, kuri netirpsta natrio hipochlorito tirpale; tuo ji skiriasi nuo arseno (Maršo reakcija). Aplamai, stibio vandenilis yra labai panašus į arseno vandenilį.

Panašiai kaip arsenas ir fosforas, stibis gamina ir organinius stibinus:

$$2SbCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCl_2 + 2Sb(CH_3)_3.$$

Trimetilis stibinas yra ore užsidegantis skystis.

Stibio junginiai su metalais turi intermetalinių junginių pobūdį. Kai kurie tų junginių randami gamtoje, pvz. diskrazitas — Ag_3Sb.

DEGUONINIAI STIBIO JUNGINIAI

Atitinkami trivalenčio ir penkiavalenčio stibio oksidai yra Sb_2O_3 ir Sb_2O_5. Į stibio tetroksidą — Sb_2O_4 galima žiūrėti kaip į tri- ir pentoksido mišinį. Stibio trioksidą atitinkantis hidroksidas yra amfoterinis; jisai gamina stibio druskas ir stibitus. Penkiavalenčio stibio hidroksidas yra rūgštis, gaminanti stibiatus. Stibio oksidai ir hidroksidai yra vandenyje netirpios medžiagos.

Stibio trioksidas — Sb_2O_3 gaunamas kaitinant stibį atvirame ore. Tai yra balti, netirpūs milteliai. Kaitinant jie tampa geltoni, o ataušę vėl balti. Aukštoje temperatūroje stibio trioksidas sublimuojasi; jo garų tankumas rodo jį turint dvigubas Sb_4O_6 molekules. Azoto rūgštyje ir praskiestoje sieros rūgštyje jisai netirpsta, bet druskos rūgštyje ir kai kuriose organinėse rūgštyse, pvz. vynuogių rūgštyje, tirpsta. Tirpdamas šarmuose virsta atitinkamais stibitais. Kaitinamas ore prijungia deguonį ir virsta tetroksidu — Sb_2O_4.

Stibio (III) hidroksidas—$Sb(OH)_3$. Veikiant praskiesta druskos arba sieros rūgštimi šaltą kalio stibio tartarato — $KSbC_4H_2O_6 . H_2O$ tirpalą, pasidaro pasipūtusios, baltos nuosėdos, kurias atsargiai džiovinant, gaunama medžiaga, beveik atitinkanti $Sb(OH_3)$ sudėtį. Stibio hidroksidas, veikiamas rūgštimis, gamina stibio druskas, o veikiamas šarmais — stibitus:

$$Sb(OH)_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3H_2O;$$
$$Sb(OH)_3 + NaOH = NaSbO_2 + 2H_2O.$$

Tatai rodo, kad stibio hidroksidas yra amfoterinis. Natrio stibitas sunkiai tirpsta vandenyje, o kalio — lengvai.

Stibio pentoksidas — Sb_2O_5 gaunamas atsargiai kaitinant jo hidratą, gaunamą oksidinant stibį azoto rūgštimi. Tai yra geltoni, netirpūs milteliai. Kaitinant pentoksidą, atskyla deguonis ir pasidaro tetroksidas.

Stibio rūgštis gaunama oksidinant stibį azoto rūgštimi arba hidrolizinant stibio pentachloridą. Tai yra vandenyje netirpūs, nepastovios sudėties, balti milteliai. Sprendžiant iš druskų sudėties, reikia manyti, kad tirpale egzistuoja rūgštis $HSb(OH)_6$ sudėties. Yra įrodytas ir $H_3Sb_5O_{10}$ rūgšties buvimas.

Iš stibiatų svarbi yra kalio druska — $KSb(OH)_6$, vartojama kaip reagentas natriui surasti, nes atitinkama natrio druska yra netirpi. Švino stibiatas yra geltonos spalvos ir vartojamas kaip dažas.

Stibio tetroksidas — Sb_2O_4. Tiek stibio trioksidas, tiek pentoksidas kaitinami virsta tetroksidu. Tai yra balti, netirpūs milteliai. Aukštesnėje temperatūroje tampa geltoni, o ataušę vėl balti. Labai aukštoje temperatūroje atskelia deguonį ir virsta trioksidu. Tetroksidas, kaip ir kiti stibio oksidai, lengvai redukuojami anglimi iki metalo. Stibio tetroksidas, lydomas su šarminių metalų hidroksidais arba karbonatais, gamina $M_2^ISb_2O_5$ sudėties junginius. To tipo junginių randama gamtoje, pvz. mineralas romeitas — $CaSb_2O_5$.

STIBIO HALOGENIDAI

Žinomi trivalenčio ir penkiavalenčio stibio halogenidai. Jie pasidaro tiesiog iš elementų. Vanduo smarkiai hidrolizina visus stibio halogenidus. Visi jie sudaro dvigubas druskas su kitų metalų halogenidais. Pentahalogenidai turi didesnį palinkimą sudaryti dvigubas druskas kaip trihalogenidai.

Stibio fluoridai. Stibio trifluoridas gaunamas tirpinant trioksidą fluoro vandenilio rūgštyje. Tai yra bespalviai, drėgstantieji kristalai. Su fluoridais gamina M^ISbF_4 ir $M_2^ISbF_5$ sudėties druskas. Yra žinomos dvigubos druskos su šarminių metalų chloridais ir sulfatais; amonio trifluoro stibio sulfatas — $(NH_4)_2SbF_3SO_4$ vartojamas kaip kandikas.

Stibio pentafluoridas gaunamas veikiant bevandeniu fluoro vandeniliu stibio pentachloridą. Tai yra bespalvis, tirštas skystis lengvai gaminantis dvigubas druskas $M^{I}SbF_6$ sudėties.

Stibio trichloridas — $SbCl_3$ gaunamas tirpinant stibio trisulfidą konc. druskos rūgštyje. Tai yra bespalvė, ore rūkstanti masė; lyd. temp. 73,4°, vir. temp. 223°. Jis vartojamas medicinoje ir metalams beicuoti.

Stibio oksichloridai. Stibio trichloridas, tirpdamas mažame vandens kiekyje, gamina skaidrų tirpalą, kurį skiedžiant, vyksta hidrolizė ir išsiskiria oksichlorido nuosėdos — SbOCl arba $Sb_4O_5Cl_2$. Stibio oksichloridai netirpsta vandenyje, bet tirpsta rūgštyse.

Stibio pentachloridas — $SbCl_5$ gaunamas veikiant chloru stibio trichloridą. Tai yra bespalvis skystis, 2,8° temp. sustingstantis į kristalinę masę. Verda 140° temp. atskeldamas chlorą. Su sieros vandeniliu gamina tiochloridą:

$$SbCl_5 + H_2S = SbSCl_3 + 2HCl.$$

Dėl jo palinkimo nesunkiai atskelti chlorą kartais vartojamas organinėje chemijoje kaip chlorinimo priemonė.

Sumaišius druskos rūgštyje ištirpintus stibio tri- ir pentachlorido ekvivalentingus kiekius, gaunamas rudas tirpalas, kuriame, reikia manyti, nusistato pusiausvyra:

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_4.$$

Gryno stibio tetrachlorido gauti nepavyksta, bet yra žinomos jo dvigubos druskos, pvz. Rb_2SbCl_6 ir Cs_2SbCl_6.

Stibio tribromidas ir trijodidas gaunami tiesiai iš elementų. Tribromidas gamina bespalvius, o jodidas raudonus kristalus. Yra žinoma ir kita geltonos spalvos stibio trijodido modifikacija.

Stibio pentabromidas žinomas tik dvigubose druskose, pvz. $M^{I}SbBr_6$. Iš šių druskų gaunama atitinkama rūgštis $HSbBr_5 \cdot 3H_2O$ sudėties. Atitinkami jodo junginiai nėra žinomi.

STIBIO SULFIDAI

Tiek stibio trisulfidas, tiek pentasulfidas gaunami tiesiai iš elementų arba veikiant atitinkamas druskas sieros vandeniliu.

Abu sulfidai prijungia sieros ionus ir virsta tiodruskėmis, todėl jie ir tirpsta šarminių metalų ir amonio sulfidų tirpaluose:

$$Sb_2S_3 + 3S^{--} = 2SbS_3^{---} \text{ (tiostibitas);}$$
$$Sb_2S_5 + 3S^{--} = 2SbS_4^{---} \text{ (tiostibiatas).}$$

Rūgštys suardo tioionus ir vėl išskiria sulfidus:

$$2SbS_3^{---} + 6H^+ = Sb_2S_3 + 3H_2S.$$

Stibio trisulfidas — Sb_2S_3 gamtoje randamas kaip mineralas antimonitas. Tai yra pilki, blizgantieji kristalai. Veikiant trivalenčio stibio druskų tirpalus sieros vandeniliu neaukštoje temperatūroje, gaunamas oranžinės spalvos stibio trisulfidas. Trisulfidas, kaitinamas ore, virsta trioksidu. Oranžinis trisulfidas, kaitinamas be oro, virsta patvaresne pilkąja modifikacija. Veikiant natrio tiosulfatu stibio trichlorido tirpalą, gaunamas trisulfido junginys su trioksidu — $2Sb_2S_3 . Sb_2O_3$. Tai yra oranžinės spalvos netirpūs milteliai, vartojami kaip dažai.

Stibio pentasulfidas — Sb_2S_5 gaunamas skaidant natrio tiostibiatą sieros rūgštimi:

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5 + 3Na_2SO_4 + 3H_2S.$$

Tai yra oranžinės spalvos, netirpūs milteliai, vartojami veterinarijoje ir kaučiukui vulkanizuoti. Raudona gumos spalva priklauso nuo stibio pentasulfido.

Natrio tiostibiatas — Na_3SbS_4. Stibio trisulfido ir sieros mišinys su karštu natrio šarmų tirpalu gamina tiostibiatą, nes dalis sieros su šarmais gamina natrio sulfidą, kuris su siera ir stibio trisulfidu reaguoja taip:

$$3Na_2S + 2S + Sb_2S_3 = 2Na_3SbS_4.$$

Pasidariusi druska — $Na_3SbS_4 . 9H_2O$ išsikristalina geltonų kristalų pavidalu. Atvirame ore kristalizacinis vanduo pamažu atskyla.

KITOS STIBIO DRUSKOS

Stibio halogenidai dėl didelio lakumo ir mažo disociacijos laipsnio nėra tipingos druskos. Druskas su deguoninėmis rūgštimis gamina tik trivalentis stibis. Trivalenčio stibio druskos taip

pat linkusios hidrolizintis. Kaip tarpiniai hidrolizės produktai pasidaro bazinės stibio druskos, kuriose esti stibilo — SbO radikalas. Tuo būdu į bazines stibio druskas galima žiūrėti kaip į stibilo druskas. Beveik visi stibilo junginiai netirpsta vandenyje.

Beveik visos stibio deguoninės druskos sudaro dvigubus junginius su kitų metalų druskomis. Kai kurių organinių rūgščių dvigubos stibio druskos yra patvarios, pvz. kalio stibio tartaratas arba šarminių metalų stibio oksalatai ir kitos.

Stibio sulfatas — $Sb_2(SO_4)_3$ gaunamas tirpinant stibį, stibio oksidą arba sulfidą karštoje konc. sieros rūgštyje. Tai yra bespalviai, ore drėkstantieji kristalai. Vandenyje lengvai hidrolizinasi; kaip tarpinis hidrolizės produktas pasidaro stibio sulfatas — $(SbO)_2SO_4$.

Stibio nitratas. Ištirpinus stibio trioksidą rūkstančioje azoto rūgštyje, išsikristalina balti, žibantieji stibio oksinitrato kristalai. Normalaus nitrato iš vandeninių tirpalų gauti nepavyksta.

Kalio stibio tartaratas. Stibio trioksidas virinamas kalio hidrotartarato tirpale visiškai ištirpsta. Tirpalui ataušus išsikristalina kalio stibio tartaratas:

$$KHC_4H_4O_6 + \frac{1}{2}Sb_2O_3 = K[C_4H_2O_6Sb(OH)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O.$$

Toji druska hidrolizinasi žymiai mažiau už kitas stibio druskas. Tatai rodo, kad stibis toje druskoje yra kompleksiniai prijungtas prie vynuogių rūgšties. Druskos tirpalas turi šarminę reakciją.

Iš analizės. Atskiriant stibį nuo kitų metalų, jis nusodinamas sulfidų pavidalu. Iš sulfidų oranžinės spalvos pažįstamas ir patsai stibis.

Kiekybiškai stibis nustatomas taip pat trisulfido pavidalu, kuris išdžiovinamas anglies dioksido atmosferoje ir pasveriamas.

6. BISMUTAS

Bismutas minimas jau XV-me šimtmetyje kaip į alavą panašus metalas. Jisai apibūdintas kaip atskiras elementas flogistonistų laikais. XVI-me šimtm. pradėta vartoti Bi_2O_3 (dažams).

Bismutas randamas gamtoje ne tik mineralų pavidalu, bet ir palaidas. Svarbiausi bismuto mineralai yra Bi_2S_3 ir Bi_2O_3. Yra žinomi ir retesni bismuto mineralai, dažniausiai dvigubi bismuto sulfidai, pvz. $Ag_2S \cdot Bi_2S_3$, $PbS \cdot Bi_2S_3$, $CuS \cdot Bi_2S_3$ ir kiti. Svarbiausios bismuto mineralų kilmiavietės yra Rytų Sibiras, Bolivija ir Australija.

Gavimas. Palaidas bismutas, randamas gamtoje įvairiose paderinėse, esti tiesiai išlydomas. Iš Bi_2O_3 gauna bismutą kaitindami jį su anglimi, o iš Bi_2S_3 bismutas išstumiamas geležimi. Kartais bismuto sulfidas paverčiamas oksidu (kaitinant ore), kuris redukuojamas anglimi:

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO;$$
$$Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS.$$

Techninis bismutas turi įvairių metalų priemaišų, kurios pašalinamos lydant metalą (oksidinant) ir atskiriant pasidariusius oksidus (As, Sb, Pb, Fe ir kiti). Sidabras ir auksas ekstrahuojami aiavu. Cu pašalinamas lydant su Na_2S (kaip CuS). Didelėse įmonėse bismutas valomas elektrolize.

Savumai. Bismutas yra rausvai baltas, blizgantis, trapus metalas; lyg. sv. 9,8, lyd. temp. 271°, vir. temp. 1560°, kietumas 2,5. Bismutas duodasi sutrupinamas ir sutrinamas. Bismuto elektrinis laidumas (18°) sudaro 1,37% sidabro laidumo, jo spec. šil. 0,029. Kambario temperatūroj bismutas nekitėja ore; kaitinamas — sudega iki geltono Bi_2O_3. Smulkus bismutas sudega chlore, o su bromu, jodu, siera, Se ir Te reaguoja tik kaitinant. Raudonoje kaitroje Bi oksidinasi nuo vandens. Neoksidinančios rūgštys Bi neveikia (net šalta konc. H_2SO_4). Karšta H_2SO_4 tirpina Bi, atsipalaiduojant SO_2. Geriausias bismuto tirpintojas yra HNO_3. Bismutas lydosi su daugeliu metalų. Kai kurie jo lydiniai pasižymi žema lydymosi temperatūra, pvz. Vudo metalas (7—8 svorio dalys Bi, 4 — Pb, 2 — Sn ir 1—2 dalys Cd) lydosi apie 70° temp., Lipovico metalas (15 dalių Bi, 8 — Pb, 4 — Sn ir 3 dalys Cd) lydosi 60° temperatūroj ir Roze metalas (2 dalys Bi ir po 1 dalį Pb ir Sn) lydosi 94° temp.

Vartojimas. Palaidas bismutas vartojamas lengvai lydomiems lydiniams gauti ir, kartais dedamas į babitą ir kitus lydinius. Iš bismuto junginių plačiau vartojamas Bi_2O_3 optiškiems stiklams ir spalvotoms emalėms gaminti. Bazinis nitratas vartojamas porcelianui dažyti ir kosmetikoje. Bismuto junginiai plačiai vartojami žaizdoms ir sifiliui gydyti.

Bismuto junginiai yra daugumoje trivalenčio bismuto, nors bismutas gali būti dvi- ir penkiavalentis. Kadangi Bi_2O_3 yra bazinis

oksidas, tai bismuto junginiai su neigiamais atomais ir grupėmis yra tipingos druskos. Bismutas gamina ir nepatvarų hidridą.

Stiprių rūgščių bismuto druskos yra tirpios vandenyje. Beveik visos Bi druskos yra bespalvės. Jos pilnai ištirpsta vandenyje tik esant rūgšties pertekliui. Nesant rūgšties, vyksta hidrolizė ir išsiskiria bazinės druskos, į kurias galima žiūrėti kaip į bismutilo — BiO^+ druskas. Beveik visos bismutilo druskos netirpsta vandenyje, tik bismutilo perchloratas yra tirpus. Bismuto druskos duoda dvigubus junginius su atitinkamomis šarminių metalų druskomis. Nustatyti tirpale esančių bismuto ionų koncentraciją yra sunku (ir esant ir nesant rūgščių — HX), nes tirpale nusistato tokios pusiausvyros:

$$Bi^{+++} + H_2O \rightleftarrows BiO^+ + 2H^+;$$
$$Bi^{+++} + 4X^- \rightleftarrows BiX_4^-.$$

Bismuto hidridas pasidaro (greta vandenilio) veikiant bismuto-magnio lydinį HCl. Tai yra nepatvarios dujos. Jos duoda (kaitinant) bismuto veidrodį (dėmę), kaip Sb ir As. Bismuto veidrodis skiriasi nuo As veidrodžio savo netirpumu NaOCl, o nuo Sb — netirpumu amonio polisulfide.

Bismuto alkilai pasidaro veikiant bismuto tribromidu cinko alkilus:

$$2BiBr_3 + 3ZnR_2 = 2BiR_3 + 3ZnBr_2.$$

Bismuto alkilai yra patvaresni už jo bromidą, jie prijungia Cl_2 ir Br_2 ir virsta penkiavalenčio Bi junginiais:

$$Bi(C_6H_5)_3 + Cl_2 = (C_6H_5)_3BiCl_2.$$

Bismuto trioksidas — Bi_2O_3 pasidaro degant Bi ore arba kaitinant Bi nitratą ar karbonatą:

$$2Bi + 1\frac{1}{2}O_2 = Bi_2O_3 + 137{,}8 \text{ kkal}.$$

Tai yra kambario temperatūroj geltoni, o įkaitę — raudonai rudi milteliai; lyg. sv. 8,76, lyd. temp. 817°. Sulydytas Bi_2O_3 (panašiai kaip PbO) ardo platiną. Įkaitęs Bi_2O_3 lengvai redukuojamas iki metalo. Rūgštyse jis tirpsta duodamas atitinkamas druskas. Šarmuose netirpsta. Lydant prijungia kitų metalų oksidus. Yra žinomi $2PbO \cdot Bi_2O_3$, $2PbO \cdot 3Bi_2O_3$ ir $PbO \cdot 4Bi_2O_3$ junginiai.

Bismuto hidroksidas — $Bi(OH)_3$ pasidaro veikiant šarmais bismuto druskų tirpalus. Jį sunku gauti gryną, nes jis adsorbuoja rūgščių anionus ir lengvai sudaro koloidinius tirpalus. Tai yra baltos, dribsnių pavidalo, tirpios rūgštyse, bet netirpios šarmuose nuosėdos. Džiovinant 100° temp., gaunamas BiO . OH, o aukštesnėje temperatūroje atskyla visas vanduo.

Bismuto pentoksidas — Bi_2O_5. Veikiant stipriais oksidintojais (Cl_2, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$) šarmų tirpale suspenduotą $Bi(OH)_3$, pasidaro rudi ar net raudoni reakcijos produktai, kuriuose yra ir šarmų. Galimas dalykas, kad tai yra $HBiO_3$ rūgšties druskos (bismutatai) arba tai yra absorbavęs šarmus Bi_2O_5. Tačiau vienu ar kitu atveju tų junginių pagrindą sudaro Bi_2O_5. Tyrimų duomenys sako, kad, ekstrahuojant tąjį reakcijos produktą HNO_3, gaunamas Bi_2O_5.

Bismuto karbonatas. Dedant tirpių karbonatų į bismuto druskų tirpalus, išsiskiria bazinis karbonatas — $(BiO)_2CO_3$. Gamtoje randamas bismuto špatas yra tokios pat sudėties mineralas.

Bismuto fluoridas — BiF_3 pasidaro garinant HF su Bi_2O_3. Tai yra pilki, netirpūs kristalai (lyg. sv. 5,32). Jis tirpsta fluoridų tirpaluose pasidarant BiF_4^- kompleksui.

Bismuto chloridas — $BiCl_3$ pasidaro tirpinant Bi_2O_3 druskos rūgštyje arba bismutą — HCl ir HNO_3 mišinyje. Išgarinus tirpalą, destiliuojamas $BiCl_3$ (izoliuotas nuo oro). Tai yra balti, higroskopiniai kristalai; lyg. sv. 4,6, lyd. temp. 232°, vir temp. 447°. Nuo vandens jis hidrolizinasi iki BiOCl. Nuo šviesos pajuosta, bet tamsoje vėl tampa baltas. Su tirpiais chloridais duoda $BiCl_4^-$ ir $BiCl_5^{--}$ kompleksus.

Bismuto oksichloridas — BiOCl pasidaro hidrolizinantis $BiCl_3$

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl.$$

Tai yra balti, smulkūs, netirpūs milteliai, lyg. sv. 7,72. Šildant jis tampa geltonas ir net rudas, bet ataušęs vėl tampa beveik baltas. Nuo šviesos jis negrįžtamai pajuosta.

Bismuto dichloridas — $BiCl_2$ pasidaro kaitinant Bi ir $BiCl_3$ uždarame vamzdyje. Tai yra rudai juodi, higroskopiniai kristalai. Vanduo jį skaido paversdamas į BiOCl.

Bismuto bromidas — $BiBr_3$ yra panašus į chloridą, tik jis yra geltonos spalvos; lyg. sv. 5,6, lyd. temp. 218°. Jisai susilydo į raudonos spalvos skystį. $BiBr_3$ veikiamas vandens hidrolizinasi. Su bromidais duoda dvigubas druskas.

Bismuto jodidas — BiJ_3 pasidaro veikiant jodidais bismuto druskų tirpalus. Tai yra juodos (rudos), blizgančios, mažai tirpios plokštelės, lyg. sv. 5,8, lyd. temp. 408°. Verdantis vanduo hidrolizina BiJ_3 į raudoną BiOJ. Bismuto jodidas duoda dvigubas druskas su jodidais. Analizinėj chemijoj svarbus junginys yra $HBiJ_4 . 4H_2O$, kurio kalio druska ($KBiJ_4$) vartojama kaip grupinis alkaloidų reagentas; strichninas, kokainas, chininas ir kiti alkaloidai duoda su juo netirpias nuosėdas. Dėl tos pačios priežasties (netirpumo) o-oksichinolino druska — $C_9H_6 . OH . NH . BiJ_4$ tinka kiekybiniam bismuto nustatymui.

Bismuto nitratas — $Bi(NO_3)_3$ gaunamas tirpinant bismutą HNO_3. Iš tirpalo kristalinasi didelės, triklininės prizmės — $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$. Kaitinant atskyla ne tik vanduo, bet ir HNO_3 ir pasidaro $BiO . NO_3$. Bismuto nitratas vartojamas kitiems bismuto junginiams gauti.

Bismuto oksinitratas — $BiO . NO_3$ gaunamas tirpinant nitratą vandenyje (hidrolizė). Tai yra balti, netirpūs milteliai, plačiai vartojami medicinoje žaizdoms ir vidurių ligoms gydyti.

Bismuto sulfatas — $Bi_2(SO_4)_3$ pasidaro tirpstant bismutui, Bi_2O_3 ar Bi_2S_3 konc. H_2SO_4. Iš tirpalo kristalinasi baltų, higroskopinių adatėlių pavidalu. Su mažu vandens kiekiu duoda hidratus, o nuo didesnio H_2O kiekio hidrolizinasi iki netirpių, bazinių sulfatų. Su šarminių metalų sulfatais duoda dvigubas druskas, pvz. $KBi(SO_4)_2$ ir $K_3Bi(SO_4)_3$.

Bismuto sulfidas — Bi_2S_3 pasidaro leidžiant H_2S į Bi druskų tirpalus. Tai yra tamsiai rudos, tik konc. rūgštyse tirpios, nuosėdos, iš lėto virstančios pilka kristaline mase. Lydant Bi su S iš karto gaunami pilki Bi_2S_3 kristalai, lyg. sv. 6,5. Randamas gamtoj mineralas b i s m u t i n a s taip pat yra Bi_2S_3.

Bismuto (II) sulfidas — BiS pasidaro kaitinant Bi_2O_3 ir Bi mišinį H_2S srovėje. Tai yra pilki, kambario temperatūroje gana patvarūs, milteliai.

Iš analizės. Bismutas nusodinamas iš rūgštaus tirpalo rudų, amonio sulfiduose netirpių, nuosėdų (Bi_2S_3) pavidalu. Veikiant bismuto druskas amoniaku, nusėda baltas $Bi(OH)_3$. Skiedžiant bismuto druskų tirpalus, išsiskiria baltos bazinių druskų nuosėdos. Tačiau ir stibio druskos duoda labai panašias reakcijas.

Kiekybiškai nustatant bismutą, jisai nusodinamas sulfido pavidalu ir taip pasveriamas. Kartais bismutas nusodinamas karbonatais ir gautas karbonatas redukuojamas KCN iki metalo ir taip pasveriamas.

Mikroanalizėj bismutas nustatomas $Cs_2 . BiJ_5 . 10H_2O$ pavidalu.

7. VANADIS

Pirmu kartu vanadžio junginiai buvo pastebėti 1801 m. analizuojant švino mineralus. Po 29 metų, analizuojant geležies mineralus, buvo rastas naujas elementas. Veleris įrodė, kad rastieji elementai yra ta pati medžiaga.

Vanadis gamtoje yra gana paplitęs, jisai sudaro apie 0,016% žemės plutos. Paprastai vanadis sudaro nežymią įvairių mineralų dalį. Jo paties mineralai (vanadatai ir tiovanadatai) yra, palyginti, reti. Svarbesnieji vanadžio mineralai yra šie: patronitas, vanadžio sulfidų mišinys su FeS_2; vanadinitas — $3Pb_3(VO_4)_2 . PbCl_2$; dekluazitas — $(Pb,Zn)_3(VO_4)_2 . Zn(OH)_2$; karnotitas — $K_2O . 2UO_2 . V_2O_5 . 3H_2O$. Be to, vanadžio mineralų priemaišų yra švino, geležies ir titano mineraluose, boksite, molyje, lavoje, kai kuriuose mineraliniuose vandenyse ir kai kurių augalų bei akmeninių anglių pelenuose. Vanadžio mineralai, lygiai kaip ir jų priemaišos kituose mineraluose, randama Urale, Tolimuosiuose Rytuose, Chibinske, Transvale, Pietų Australijoj, Kolorado, Peru ir kitur.

Gavimas. Vanadis gaunamas ne tik iš jo mineralų, bet ir iš šlakų, pelenų ir įvairių kitų mineralų perdirbimo liekanų. Mineralus suardo lydant su šarmais arba šarminių metalų karbonatais, ir gauna tirpius vanadatus. Kartais mineralas suardomas HCl arba H_2SO_4 ir taip gaunamos vanadilo druskos. Palaidas vanadis yra sunku gauti, nes aukštoj temperatūroj jis yra labai aktingas. Ne visiškai gryną vanadį gauna redukuojant vandeniliu VCl_2 arba redukuojant aukštoj temperatūroj V oksidus aliuminiu arba anglimi.

Savumai ir vartojimas. Vanadis yra plieno išvaizdos, kietas metalas; lyg. sv. 5,69, lyd. temp. 1715°, spec. šil. 0,124. Jisai gerai šlifuojasi ir yra kalus. Ore V nekitėja, o kaitinamas pamažu virsta V_2O_5. Smulkus V šildomas deguonyje sudega:

$$4V + 5O_2 = 2V_2O_5 + 250 \text{ kkal.}$$

Smulkus V jungiasi su Cl_2, Br_2, S ir N_2. Vanduo, šarmų tirpalai ir prask. HCl ir H_2SO_4 vanadžio neveikia. Vanadis reaguoja su karštomis konc. HF ir H_2SO_4 rūgštimis. HNO_3 ir HCl bei HNO_3 mišinys veikia vanadį jau kambario temperatūroje. Vanadis tirpsta amonio persulfate, sulydytuose šarmuose ir sulydytoj salietroj virsdamas vanadatais. V okliuduoja H_2, gamina lydinius su daugeliu metalų (Fe, Co, Ni, Al ir kitais). Aukštoj temperatūroj jungiasi su Si ir C.

Palaidas vanadis ir ferovanadis (iki 45% V) vartojamas specialiam plienui gaminti. Jau 0,1—0,3% V pliene padaro plieną tvirtesniu ir tampresniu. Vanadžio plienas vartojamas motorams, spyruoklėms, amortizatoriams ir t. t. gaminti. Vanadžio lydiniai su Al, Ni, W ir kitais metalais yra labai svarbūs technikoje.

V_2O_5 yra geras katalizatorius oksidacijos reakcijoms. Kai kurie vanadatai (Cu, Fe, Ag) taip pat yra geri katalizatoriai.

Vanadžio junginiai. Vanadis savo junginiuose esti teigiamo valentingumo nuo + 2 iki + 5. Junginių patvarumas didėja su valentingumu. VO ir V_2O_3 yra šarminiai, o VO_2 ir V_2O_5 amfoteriniai oksidai. Būdingas V valentingumas yra + 5. Visi tirpūs vanadžio junginiai yra nuodingi.

Dvivalenčio vanadžio junginiai yra nepatvarūs, nes yra stiprūs reduktoriai. Jie gaunami redukuojant aukštesnio valentingumo sausus vanadžio junginius. Jie reaguoja su H_2O atpalaiduodami H_2, redukuoja metalų druskas (Cu, Sn, Ag, Au) iki palaidų metalų, sugeria oro deguonį, nuspalvina organinius dažus ir t. t. V^{++} ionas yra violetinės spalvos.

Trivalenčio V junginiai yra patvaresni negu dvivalenčio. Jų savumai yra panašūs į dvivalenčio V junginių savumus, tik jie labai lengvai sudaro kompleksus, pvz. alūnus. Vandenyje tie junginiai mažai tesihidrolizina. V^{+++} ionas yra žalios spalvos.

Keturvalenčio V junginiai yra amfoteriniai, todėl V čia gali būti kationu arba sudaryti anioną. Daugelis tų junginių yra vanadilo VO^{++} arba divanadilo $V_2O_2^{++++}$ junginiai, nes keturvalentis V nepajėgia prijungti keturių rūgšties likučių. Tie junginiai gaunami redukuojant penkiavalenčio V junginius. Ke-

turvalenčio vanadžio druskų tirpalai yra mėlynos spalvos, o sausi junginiai esti rudi, žali arba mėlyni. Keturvalentis vanadis taip pat lengvai sudaro kompleksus.

P e n k i a v a l e n č i o v a n a d ž i o junginiuose yra stipriau išreikšti rūgštiniai negu šarminiai savumai, todėl penkiavalentis vanadis gamina arba oksidruskas arba vanadatus. Penkiavalenčio vanadžio junginiai yra oksidintojai.

Vanadžio nitridas — VN pasidaro kaitinant vanadį arba V_2O_3 azoto srovėje. Tai yra blizgantieji rudi milteliai.

VANADŽIO OKSIDAI IR HIDROKSIDAI

Vanadis sudaro 4 oksidus, iš kurių išvedamos keturios junginių eilės, t. y. dvi- penkiavalenčio vanadžio junginiai. Žemesnieji oksidai lengvai oksidinasi iki aukštesniųjų oksidų.

Vanadžio (II) oksidas ir hidroksidas — VO pasidaro redukuojant vandeniliu V_2O_5 1700° temperatūroj. Tai yra juodi, sunkūs, laidūs elektrai, netirpūs vandenyje, bet tirpūs prask. rūgštyse milteliai. $V(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais vanadžio (II) druskų tirpalus. Tai yra rudi milteliai. Jisai negautas grynas, nes labai lengvai oksidinasi.

Vanadžio (III) oksidas — V_2O_3 pasidaro redukuojant anglimi arba vandeniliu V_2O_5 raudonoje kaitroje. Tai yra sunkiai lydomi, laidūs elektrai, juodi milteliai. V_2O_3 būdamas ore iš lėto oksidinasi:

$$2V_2O_3 + O_2 = 4VO_2.$$

Jis tirpsta tik HF ir HNO_3 rūgštyse.

Vanadžio (III) hidroksidas — $V(OH)_3$ išsiskiria žalių miltelių pavidalu veikiant amoniaku arba šarmais V(III) druskų tirpalus. $V(OH)_3$ ore lengvai oksidinasi, šarmuose netirpsta.

Vanadžio dioksidas — VO_2 pasidaro redukuojant V_2O_5 oksalo rūgštimi arba sieros dioksidu. Tai yra, priklausomai nuo gavimo būdo, tamsiai mėlyni arba žali milteliai, ore iš lėto virstantieji V_2O_5. Lengvai tirpsta rūgštyse, pasidarant vanadilo — VO^{++} druskoms. Gerai tirpsta ir šarmuose pasidarant polivanaditams ($H_2V_4O_9$). Patsai V(IV) hidroksidas yra tiek silpna rūgštis, kad patvarus anionas pasidaro tik kondensuojantis kelioms VO_2 molekulėms:

$$H_2VO_3 + 3VO_2 = H_2V_4O_9.$$

Polivanaditai. Iš polivanaditų tirpsta vandenyje tik šarminių metalų druskos. Jos kristalinasi $MI_2V_4O_9 . 7H_2O$ sudėties. Jų rudi tirpalai būdami

ore greitai oksidinasi iki vanadatų. Tetravanaditai, veikiami rūgštimis, virsta vanadilo druskomis:

$$Na_2V_4O_9 + 10HCl = 4VOCl_2 + 2NaCl + 5H_2O.$$

Vanadžio pentoksidas — V_2O_5 pasidaro reaguojant smulkiam vanadžiui su deguoniu arba kaitinant amonio metavanadatą:

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O.$$

Tai yra geltoni arba rudai rausvi milteliai, lyd. temp. 650°. Sulydytas V_2O_5 praleidžia elektros srovę. Vandenyje mažai tetirpsta, HCl ir HF ištirpsta ir iš dalies redukuojasi iki V(IV). V_2O_5 vartojamas katalizatoriumi, oksidinant SO_2 į SO_3; jo jautrumas nuodams ir aktingumas yra mažesnis negu platinos. V_2O_5 atitinkamos palaidos rūgštys nežinomos. Tariamos pentoksido reakcijos su vandeniu turėtų duoti rūgštis:

$$V_2O_5 + H_2O = 2HVO_3 \text{ (meta)};$$
$$V_2O_5 + 2H_2O = H_4V_2O_7 \text{ (piro)};$$
$$V_2O_5 + 3H_2O = 2H_3VO_4 \text{ (orto)}.$$

Tėra žinomos tų rūgščių druskos.

Metavanadatai — M^IVO_3 gaunami tirpinant V_2O_5 reikiamame šarmų kiekyje arba veikiant CO_2 pirovanadatų tirpalus:

$$Na_4V_2O_7 + CO_2 = 2NaVO_3 + Na_2CO_3.$$

Metavanadatai yra patvaresni už piro- ir ortovanadatus, bet veikiant juos šarmais, virsta pirovanadatais, o veikiant rūgštimis — polivanadatais (heksavanadatais):

$$2VO_3^- + 2OH^- = V_2O_7^{----} + H_2O;$$
$$6VO_3^- + 2H^+ = V_6O_{17}^{----} + H_2O.$$

Šarminių ir žemės šarminių metalų vanadatai yra baltos arba gelsvos, kristalinės medžiagos. Šarminių metalų ir magnio druskos tirpsta vandenyje. Sunkiųjų metalų vanadatai yra spalvoti ir mažai tirpūs. Amonio metavanadatas turi reikšmės atskiriant vanadį.

Ortovanadatai — $M^I_3VO_4$ pasidaro lydant V_2O_5 su karbonatais. Tirpsta vandenyje tik kalio ir natrio druskos. Dvivalenčių

metalų ortovanadatai duoda dvigubas druskas su kitomis tų metalų druskomis, pvz. $3Ca_3(VO_4)_2 . CaBr_2$, $Ca_3(VO_4)_2 . CaCl_2$.

Pirovanadatai — $M^I_4V_2O_7$ yra ortovanadatų hidrolizės produktai. Jų tirpalai yra nepatvarūs, ypač rūgščių atžvilgiu. Tik šarminių metalų pirovanadatai yra tirpūs.

Vanadžio perrūgštė — HVO_4 pasidaro dedant H_2O_2 į H_2SO_4 parūgštintą metavanadatų tirpalą. Tai yra oranžinė arba raudona medžiaga, žinoma tik tirpaluose. Į ją reikia žiūrėti kaip į metavanadžio rūgštį, kurioje vienas deguonies atomas yra pakeistas —O—O— grupe. Yra žinomos kai kurios tos rūgšties ir kitokių vanadžio perrūgščių druskos ($M^I_4V_2O_{11}$, $M^I_4V_2O_{12}$, $M^I_4V_2O_{13}$).

VANADŽIO DRUSKOS

Žinomi įvairaus vanadžio valentingumo halogenidai. Žemesnieji halogenidai oksidinasi ir virsta aukštesniais. Vanadžio halogenidai duoda dvigubas druskas su kitų metalų halogenidais. Vanduo hidrolizina halogenidus pasidarant oksihalogenidams. Vanadžio halogenidai retai tevartojami.

Vanadžio trifluoridas — $VF_3 . 3H_2O$ pasidaro tirpstant V_2O_3 arba $V(OH)_3$ fluoro vandenilio rūgštyje. Iš tirpalo išsikristalina tamsiai žalių romboedrų pavidalu. Ore netenka vandens ir oksidinasi. Vandenyje hidrolizinasi ir virsta oksidruska. Su vien- ir dvivalenčių metalų fluoridais duoda dvigubas druskas $M^I_2VF_5$ sudėties.

Vanadžio tetrafluoridas — VF_4 pasidaro šildant VCl_4 bevandenėje HF rūgštyje. Tai yra higroskopiniai, rudi milteliai. Vanduo hidrolizina VF_4:

$$VF_4 + H_2O = VOF_2 + 2HF.$$

Bazinis fluoridas duoda su kitais fluoridais dvigubas druskas $M^I_2VOF_4 . H_2O$ tipo.

Vanadžio pentafluoridas — VF_5 pasidaro termiškai skaidant VF_4. Tai yra balta, kristalinė, tirpi vandenyje ir alkoholyje medžiaga, lyg. sv. 2,177. Vandens tirpaluose jis hidrolizinasi ir virsta vanadžio rūgštimi.

Vanadžio oksifluoridas — VOF_3 yra gelsva, kristalinė medžiaga, duodanti dvigubas $3M^IF . 2VOF_3$ tipo druskas.

Vanadžio dichloridas — VCl_2 pasidaro redukuojant VCl_4 vandeniliu. Jis kristalinasi žalsvų, higroskopinių heksagonalinių plokštelių pavidalu. Tirpsta ne tik H_2O, bet alkoholyje ir etere. Jis yra stiprus reduktorius. Iš vandens atpalaiduoja H_2. Šildomas NH_3 srovėje virsta nitridu.

Vanadžio trichloridas — VCl_3 pasidaro šildant VCl_4:

$$2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2.$$

Tai yra lakūs, blizgantieji, raudoni, higroskopiniai kristalai. Šildant ore, jis skyla:

$$3VCl_3 + 3O_2 = V_2O_5 + VOCl_3 + 3Cl_2.$$

Šildant H_2 atmosferoj, virsta VCl_2 ir pagaliau palaidu vanadžiu. Iš vandens kristalinasi žalio hidrato — $VCl_3 . 6H_2O$ pavidalu, kuris ore oksidinasi.

Vanadžio tetrachloridas — VCl_4 pasidaro kaitinant vanadį, jo nitridą ar silicidą chloro srovėje. Tai yra rudas, nepatvarus, rūkstąs skystis, lyg. sv. 1,85, vir. temp. 154°. Vanduo jį skaido:

$$VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl.$$

Vanadžio IV oksichloridas — $VOCl_2$ pasidaro hidrolizinantis VCl_4 ir veikiant V_2O_5 konc. HCl:

$$V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_2 + 3H_2O + Cl_2.$$

Tai yra higroskopinės, žalios plokštelės. $VOCl_2$ duoda su organiniais radikalais mėlynas arba žalias dvigubas druskas.

Vanadžio oksichloridas — $VOCl_3$ pasidaro šildant V_2O_5 sauso HCl srovėje, esant vandens atėmėjui, pvz. P_2O_5 arba V_2O_5 kaitinant C ir chloro srovėje:

$$V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_3 + 3H_2O;$$
$$V_2O_5 + 3C + 3Cl_2 = 2VOCl_3 + 3CO.$$

Tai yra geltonas, ore rūkstąs, vandenyje, alkoholyje ir eteryje tirpus skystis; lyg. sv. 1,83, lyd. temp. 18°, vir. temp. 127°.

Vanadžio (III) bromidas ir jodidas. VBr_3 panašus į VCl_3, tik mažiau patvarus. Jis lengvai atskelia bromą. Žinomas yra ir hidratas — $VBr_3 . 6H_2O$.

Bevandenis jodidas nežinomas, bet yra žinomas jo hidratas — $VJ_3 . 6H_2O$.

Vanadžio oksibromidas — $VOBr_3$ pasidaro veikiant bromo garais įkaitintą V_2O_5. Tai yra raudonas, nepatvarus skystis.

Vanadžio sulfatai žinomi tik žemesnio V valentingumo, nes su valentingumu stiprėja rūgštinė V prigimtis ir V(V) sulfatas yra jau nepatvarus.

Vanadžio (II) sulfatas — $VSO_4 . 7H_2O$ pasidaro redukuojant V_2O_5, apipiltą H_2SO_4. Iš pradžių redukuojama sieros dioksidu, o vėliau elektrolitiškai. Iš pasidariusio violetinio tirpalo,

garinant vakuume, išsikristalina violetinis $VSO_4 . 7H_2O$. Jis yra izomorfinis su kitais to tipo sulfatais, prijungia NO, greitai oksidinasi ir gamina dvigubas druskas su šarminių metalų sulfatais. Dvigubos druskos yra patvaresnės, bet mažiau tirpios.

Elektrolitiškai redukuojant H_2SO_4 ištirpintą V_2O_5, tirpalas nusidažo žalia spalva, o garinant tą tirpalą, išsiskiria žalios, kristalinės — $V_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 12H_2O$ nuosėdos. Kaitinant druską CO_2 atmosferoje iki 180° temp., pasidaro geltonas $V_2(SO_4)_3$, o kaitinant ore, pasidaro V_2O_5. Vanadžio (III) sulfatas — $V_2(SO_4)_3$ vandenyje netirpsta; su šarminių metalų sulfatais duoda alūnus.

Žinomos tirpios ir netirpios vanadilo sulfato — $VO . SO_4$ modifikacijos. Vandenyje ir prask. rūgštyse netirpi modifikacija pasidaro šildant $2VOSO_4 . H_2SO_4$ iki 260° temp. Tai yra pilkai žali, kristaliniai milteliai. Tirpi modifikacija pasidaro šildant VO_2 prask. H_2SO_4. Tai yra tirpi mėlyna, amorfinė medžiaga. Vandens tirpale jis iš lėto skyla:

$$VOSO_4 + H_2O = VO_2 + H_2SO_4.$$

Vanadžio sulfidai. Kaitinant vanadžio oksidus sieros vandenilio srovėje, pasidaro tamsiai pilkas, netirpus V_2S_3. Kaitinant izoliuotus nuo oro deguonies vanadžio oksidus arba V_2S_3 su siera, pasidaro juodas, netirpus V_2S_5. Kaitinant vandenilio srovėje minėtus sulfidus, pasidaro juodai rudas VS.

Prask. rūgštys mažai veikia VS ir V_2S_3. Kaitinami ore vanadžio sulfidai, virsta oksidais.

V_2S_5 tirpsta šarmuose ir sulfiduose pasidarant tiovanadatams: VS_4^{---}, VOS_3^{---}, VO_3S^{---}, $V_2S_7^{----}$, $V_2S_6O^{----}$, $V_2S_5O_2^{----}$ ir $V_2S_2O_5^{----}$. Palaidos tiovanadžio rūgštys nežinomos. Šarminių metalų ir amonio tiovanadatai yra tirpūs; jų tirpalai yra raudonos spalvos.

Iš analizės. Rūgščiuose tirpaluose H_2S nenusodina vanadžio, bet tik redukuoja iki vanadilo junginių, kurie nudažo tirpalą mėlynai. Leidžiant H_2S į amoniakinius vanadatų tirpalus, atsiranda būdingas raudonai violetinis tiovanadatų nusidažymas. Rūgštinant tiovanadatų tirpalus, išsiskiria rudi sulfidai. Vanadis atskiriamas nuo šarminių, žemės šarminių metalų, taip pat nuo Mn, Cu ir Zn amonio uranilo ortovanadato — $NH_4 . UO_2 . VO_4 . H_2O$ pavidalu.

Kiekybiškai nustatant vanadį, jis nusodinamas NH_4^+, Hg^+ arba Pb^{++} metavanadato pavidalu ir pasveriamas kaip V_2O_5. Volumetriškai vanadis nustatomas permanganatu. Maži vanadžio kiekiai nustatomi kolorimetriškai (H_2O_2).

8. NIOBIS

1801 m. tiriant vieną, Šiaur. Amerikoje rastą, mineralą buvo išskirtas nežinomo elemento oksidas. Tasai elementas buvo pavadintas k o l u m b i u, o mineralas — k o l u m b i t u. Po metų, tiriant Suomijoje rastą mineralą, buvo aptiktas nežinomas elementas ir pavadintas t a n t a l u, o mineralas — t a n t a l i t u. Vėlesnių chemikų darbų išdavoje, kolumbis ir tantalas imta laikyti tuo pačiu elementu. Tačiau tantalito ir kolumbito, lygiai kaip ir iš jų gautų oksidų lyg. sv. nevienodumas vertė įtarti esant du skirtingus elementus. 1841 m. tiriant rūgštis, išskirtas iš kolumbito ir tantalito, buvo nustatyta, kad tantalas turi kažkokio kito elemento priemaišų. Tasai elementas buvo pavadintas n i o b i u. Vėlesnieji darbai patvirtino niobio ir tantalo buvimą, o rastasis kolumbis pasirodė niobio ir tantalo mišiniu. Dar ir dabar kai kuriose kalbose niobis vadinamas kolumbiu ir žymimas Cb ženklu.

Niobio ir tantalo mineralai randami beveik visada drauge. Gryni niobio mineralai yra labai reti, nors niobis yra ne toks retas kaip tantalas. Žemės plutoj Nb yra apie $6 \cdot 10^{-5}$%, o Ta $2 \cdot 10^{-5}$%. Niobis ir tantalas randami gamtoje niobatų ir tantalatų pavidalu. Svarbiausi niobio ir tantalo mineralai yra k o l u m b i t a s (niobitas) — $(Fe, Mn)(NbO_3)_2$ ir t a n t a l i t a s — $(Fe, Mn)(TaO_3)_2$; kolumbite yra tantalo, o tantalite — niobio. Be to, niobis ir iš dalies tantalas įeina daugelio retųjų mineralų sudėtin, pvz. s a m a r s k i t e $M_3^{II}M_2^{III}(Nb, Ta)_6O_{21}$ ir f e r g u s o n i t e — $M^{III}(Nb, Ta)O_4$; čia M^{II} reiškia Fe, Ca, UO_2^{++}, o M^{III} — lantanidus. Abu tie mineralai yra radioaktingi ir kaitinami atpalaiduoja helį.

Niobio ir tantalo mineralų yra Pietų Urale, Kolos pusiasalyje ir kitose Tarybų Sąjungos vietose, be to, Grenlandijoj, Šiaurės Amerikoj ir Skandinavų kraštuose.

Gavimas. Kadangi niobio mineraluose yra ir tantalo, tai, gaunant niobį, sunkiausias uždavinys yra jo atskyrimas nuo tantalo, nes tų elementų savumai yra labai panašūs. Niobio mineralai suardomi lydant su $KHSO_4$ arba su NaOH. Tirpinant vandenyje sulydytą masę, išsiskiria mažai tirpūs Nb_2O_5 ir Ta_2O_5.Tirpinant pentoksidus HF rūgštyje ir pridedant KCl arba KF, gaunama tirpus $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ ir mažai tirpus K_2TaF_7, kurie atskiriami frakciniai kristalinant. Metalinis niobis gaunamas sulydyto K_2NbOF_5 elektrolize arba redukuojant natriu.

Savumai ir vartojimas. Niobis yra gana kietas, pilkai baltas, blizgantis metalas; lyg. sv. 12,7, lyd. temp. 1950°, vir. temp. apie 3300°, spec. šil. 0,071. Niobis yra kalus ir tąsus; jisai galima valcuoti į skardą ir ištempti į vielą. Aukštoj temperatūroj inertinių dujų atmosferoj jis duodasi suvirinamas. Smulkus niobis absorbuoja N_2, O_2 ir ypač H_2 ir tampa trapus. Absorbuotą H_2 atpalaiduoja tik lydant. Kintamoji srovė nepraeina prask. H_2SO_4 tirpalu, kai abu elektrodai yra iš niobio, o kai vienas elektrodas yra niobio, o kitas — platinos, tai srovė eina viena linkme; katodu čia esti niobio elektrodas. Kompaktinis niobis ore kambario temperatūroje nekitėja, nes pasidariusi oksido plėvelė saugo metalą nuo oksidacijos. Niobio milteliai oksidinasi ore, o 400° temp. užsidega. Įkaitinti niobio milteliai skaido vandenį. Kambario temperatūroj niobio absorbuotas H_2 aukštesnėj temperatūroj duoda hidridą. Įkaitintas niobis reaguoja su Cl_2, siera, selenu ir azotu. Iš rūgščių niobį veikia tik HF ir ypač jos mišinys su HNO_3. Niobis energingai reaguoja su sulydytais šarmais arba salietra:

$$2Nb + 2NaOH + 2{,}5O_2 = 2NaNbO_3 + H_2O;$$
$$2Nb + 7NaNO_3 = 2NaNbO_3 + 5NaNO_2 + NO + NO_2 + O_2.$$

Niobis lydosi su daugeliu metalų; su Fe lydosi bet kuriais santykiais. Niobio lydinys su Al yra kietas ir atsparus rūgštims, su Cr — labai kietas, atsparus rūgštims ir trapus. Nb ir Zr lydinys nesioksidina net raudonoj kaitroj.

Niobis vartojamas įvairiems kietiems lydiniams gauti, vakuumo aparatuose, generatorinių ir elektrodinių lempų elektrodams ir lygintuvams gaminti.

Niobio junginiai. Niobis savo junginiuose esti dvi-, tri-, ketur- ir penkiavalentis. Būdingas niobio valentingumas yra + 5. Žemesnio valentingumo Nb junginiai yra nepatvarūs ir nepakankamai teištirti. Nb^{+++++} gamina homeopolinius junginius arba įeina į niobio rūgščių sudėtį. Niobiui būdingos yra bazinės arba niobilo — NbO^{+++} druskos.

Niobio hidridas — NbH pasidaro kaitinant Nb vandenilyje. Tai yra tamsiai pilka, atspari rūgštims, kieta, degi medžiaga:

$$2NbH + 3O_2 = Nb_2O_5 + H_2O.$$

Niobio karbidas — NbC pasidaro kaitinant (1200° temp.) Nb_2O_5 ir anglies mišinį vandenilio srovėje. Tai yra pilka, labai kieta medžiaga; lyg. sv. 7,5, lyd. temp. 3497°. Jis užsidega kaitinant ore:

$$4NbC + 9O_2 = 2Nb_2O_5 + 4CO_2.$$

Niobio nitridas — NbN pasidaro kaitinant Nb_2O_5 ir anglies mišinį (1250° temp.) azoto srovėje. Tai yra šviesiai pilki, elektrai laidūs, rūgštims atsparūs milteliai; lyg. sv. 8,4, lyd. temp. 2027°. Jis užsidega šildant ore:

$$4NbN + 5O_2 = 2Nb_2O_5 + 2N_2.$$

Niobio monoksidas — NbO pasidaro redukuojant natriu K_2NbOF_5:

$$K_2NbOF_5 + 3Na = NbO + 2KF + 3NaF.$$

Tai yra metalinės išvaizdos, laidi elektrai medžiaga. Ji tirpsta druskos rūgštyje, o šildant chloro atmosferoje, užsidega:

$$2NbO + 6HCl = 2NbOCl_3 + 3H_2;$$
$$2NbO + 3Cl_2 = 2NbOCl_3.$$

Niobio pentoksidas — Nb_2O_5 pasidaro kaitinant palaidą niobį, jo karbidą arba nitridą ore arba kaitinant niobio rūgštį. Tai yra kambario temperatūroj balti, o įkaitę — geltoni, amorfiniai milteliai, kurie labai aukštoje temperatūroje virsta kristalais. Nb_2O_5 yra amfoterinė medžiaga su stipriau išreikštais rūgštiniais savumais. Rūgštyse netirpsta, išskiriant HF. Lydant su KOH ar K_2CO_3, pasidaro tirpi $K_8Nb_6O_{19}$ druska. Atitinkama natrio druska yra netirpi, tiksliau sakant, tirpdama hidrolizinasi:

$$Na_8Nb_6O_{19} + 8H_2O \rightleftarrows 8NaOH + H_8Nb_6O_{19}.$$

Nb_2O_5 sulydytas su $KHSO_4$ taip pat ištirpsta vandenyje, o kaitinant vandenilio srovėje, redukuojasi iki Nb_2O_4.

Niobio rūgštys pasidaro hidrolizinant niobio halogenidus arba veikiant rūgštimis niobatus. Tai yra neapibrėžtos sudėties medžiagos, tirpstančios stipriose rūgštyse ir konc. šarmų tirpaluose ir lengvai sudarančios koloidinius tirpalus.

Niobatai gaunami lydant Nb_2O_5 su šarmais. Vandeniniuose tirpaluose jie yra stipriai hidrolizinti. Yra žinomi metaniobatai ($KNbO_3 . 2H_2O$, $Mn(NbO_3)_2$, ortoniobatai ($K_2HNbO_4 . 6H_2O$), pironiobatai ($K_3HNb_2O_7 . 6H_2O$) ir poliniobatai ($K_8Nb_6O_{19}$.

. $16H_2O$). Metaniobatai yra patvariausi. Dažniau sutinkama, mažai tirpi natrio druska — $NaNbO_3 . 3H_2O$, gaunama lydant Nb_2O_5 su reikiamu NaOH ar sodos kiekiu.

Perniobatai. Dedant H_2O_2 į pašarmintą kalio niobato tirpalą, pasidaro kalio ortoperniobatas — K_2NbO_8. Prask. H_2SO_4 išskiria palaidą, hidratuotą, geltonos spalvos niobio metaperrūgštę — $HNbO_4 . nH_2O$.

Niobio pentafluoridas — NbF_5 pasidaro veikiant $NbCl_5$ bevandeniu HF. Tai yra bespalviai, stipriai šviesą laužiantieji kristalai; lyd. temp. 73°, vir. temp. 236°. Vandenyje jis hidrolizinasi iki niobio rūgšties. Su fluoridais duoda dvigubas druskas. Tirpus K_2NbF_7 turi didelės reikšmės atskiriant niobį nuo tantalo.

Niobio oksifluoridas — $NbOF_3$ pasidaro kaitinant Nb_2O_6 su CaF_2 pertekliumi HCl srovėje. Tai yra balti, smulkūs kristalai, duodantieji su fluoridais dvigubas $2M^IF . NbOF_3$, $3M^IF . NbOF_3$ ir kitokio tipo druskas, turinčias reikšmės atskiriant niobį nuo tantalo.

Niobio pentachloridas — $NbCl_5$ pasidaro kaitinant niobį chloro srovėje. Tai yra geltona, kristalinė medžiaga; lyd. temp. 194°, vir. temp. 241°. Vanduo hidrolizina jį iki niobio rūgšties. Jis tirpsta alkoholyje, eteryje ir chloroforme.

Niobio oksichloridas — $NbOCl_3$ yra baltos, šilku blizgančios, adatėlės. Vanduo hidrolizina $NbOCl_3$. 400° temperatūroje jis sublimuojasi, o aukštesnėj temperatūroj skyla:

$$5NbOCl_3 = Nb_2O_5 + 3NbCl_5.$$

Su šarminių metalų chloridais duoda dvigubas druskas $M^ICl . NbOCl_3$ ir $2M^ICl . NbOCl_3$ sudėties.

Niobio pentabromidas — $NbBr_5$ pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra raudoni kristalai; lyd. temp. apie 150°, vir. temp. 270°. Vandenyje hidrolizinasi.

Niobio oksibromidas $NbOBr_3$ yra nepatvari medžiaga. Su bromidais jis duoda dvigubas druskas.

Iš analizės. Niobis atskiriamas nuo kitų metalų netirpaus Nb_2O_5 arba niobio rūgščių pavidalu. Niobis atskiriamas nuo tantalo tirpių, dvigubų fluoridų pavidalu. Zn ir Cd rūgščiame tarpe redukuoja Nb(V) junginius iki Nb(III) junginių, kurie nudažo tirpalą mėlynai. Svorio būdu niobis nustatomas pasveriant Nb_2O_5. Volumetriškai niobis nustatomas redukuojant jį cinku ir titruojant permanganatu.

9. TANTALAS

Tantalas atrastas 1802 m. viename iš Suomijos mineralų (žr. niobį). Svarbiausias tantalo mineralas yra t a n t a l i t a s — $Fe(Ta, NbO_3)_2$. Yra žinomi ir kiti tantalo mineralai, randami Urale, Šiaurinėj Amerikoj, Australijoj, Suomijoj ir kituose kraštuose.

Gavimas. Kadangi tantalo mineraluose beveik visuomet yra niobio, tai, suardžius mineralą, gaunamas tantalo ir niobio junginių mišinys. Tie junginiai paverčiami fluoridais — K_2TaF_7 ir $K_2NbOF_5 . H_2O$. Fluoridai atskiriami frakciniu kristalinimu. Palaidas tantalas gaunamas redukuojant natriu K_2TaF_5. Kartais palaidas Ta gaunamas elektrolizinant sulydytą K_2TaF_5. Negrynas Ta gaunamas redukuojant Ta_2O_5 anglimi arba aliuminiu.

Savumai ir vartojimas. Kompaktinis tantalas savo išvaizda panašus į platiną, tik truputį tamsesnis. Grynas Ta yra kietas, kalus ir tąsus; lyg. sv. 16,6, lyd. temp. 3000°, spec. šilima 0,0365. Jau ir maži priemaišų kiekiai labai pakeičia Ta savumus, pvz. 0,5%C daro Ta žymiai kietesniu ir trapiu. Šildomas Ta absorbuoja dujas (N_2, H_2 ir kitas). Vandenilį absorbuoja net kambario temperatūroje ir tampa trapus. Absorbuotas vandenilis atsipalaiduoja tik lydant metalą. Smulkus Ta kambario temp. ore nesikeičia, bet virš 400° temp. užsidega, o fluoro atmosferoj užsidega jau ir kambario temperatūroje. Kaitinamas Ta reaguoja su Cl_2, HCl, S, Se ir Te. Smulkūs įkaitinti Ta milteliai skaido vandenį ir uždega atsipalaiduojantį vandenilį. HCl ir HNO_3 kompaktinio tantalo neveikia net virinant. HF rūgštis iš lėto tirpina tantalą. Jei tantalas yra kontakte su platina, tai HF rūgštis jį lengvai tirpina. HF ir HNO_3 mišinys tirpina tantalą. Oksidinančios rūgštys pasyvina Ta. Šarmų tirpalai, sulydyti šarmai ir sulydyta salietra tirpina tantalą. Ta lydosi su daugeliu metalų (Fe, Mo, W ir kitais).

Tantalas vartojamas metalurgijoje specialiam plienui ir rūgštims atspariems lydiniams gaminti. Kai kuriais atvejais Ta gali pakeisti platiną, todėl iš jo dirbami laboratoriniai indai.

Tantalo junginiai. Būdingas tantalo valentingumas yra +5, tačiau yra žinomi dvi-, tri- ir keturvalenčio Ta junginiai. Tan-

talas yra mažiau linkęs sudaryti dvigubus junginius negu niobis, nors, aplamai, Ta junginiai yra panašūs į niobio junginius.

Tantalo nitridas — TaN pasidaro kaitinant smulkų tantalą azoto atmosferoj. Tai yra metalinės išvaizdos, kieta, sunkiai sulydoma (3090° temp.), nuo vandens neskylanti medžiaga.

Tantalo dioksidas — TaO_2 pasidaro redukuojant anglimi Ta_2O_5. Tai yra juoda, kieta, rūgštims atspari medžiaga. Kaitinant ore, virsta Ta_2O_5.

Tantalo pentoksidas — Ta_2O_5 pasidaro kaitinant tantalą, Ta sulfidą arba nitridą ore ir atimant vandenį iš Ta rūgšties. Tai yra balta, vandenyje netirpi medžiaga, vartojama kitiems Ta junginiams gauti. Kaitintas Ta_2O_5 ištirpsta tik HF rūgštyje ir lydant su K ar Na hidrosulfatais, karbonatais arba šarmais.

Tantalo rūgštis išsiskiria iš tirpalo vykstant Ta(V) halogenidų arba tantalatų hidrolizei. Tai yra balti, nepastovios sudėties milteliai. Kaitinama rūgštis staiga įkaista, nes netekęs vandens, amorfinis Ta_2O_5 virsta kristaliniu. Naujai nusodinta rūgštis tirpsta rūgštyse ir šarmuose, bet skiedžiant tirpalą, vėl išsiskiria.

Tantalo perrūgštė pasidaro veikiant H_2O_2 tantalo rūgšties tirpalą šarmuose. Į ją galima žiūrėti kaip į tantalo orto rūgštį, kurioje deguonies atomas arba atomai yra pakeisti —O—O— grupėmis. Veikiant prask. H_2SO_4 tantalo perrūgštės tirpalą, išsiskiria $HTaO_4$ rūgšties hidratas.

Tantalatai pasidaro lydant Ta_2O_5 su šarmais arba su šarminių metalų karbonatais. Jų sudėtis išreiškiama bendra $mTa_2O_5 \cdot nM_2^IO$ formule. Vandens tirpale jie yra stipriai hidrolizinti. Skiedžiant arba rūgštinant tirpalą, išsiskiria tantalo rūgšties gelis. Esant tirpale organinių rūgščių (vynuogių, citrinos), taip pat arseno arba arsenitinės rūgšties, pasidaro kompleksiniai junginiai ir tantalo rūgštis neišsiskiria. Kalio tantalatas — $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ tirpsta vandenyje, o atitinkama natrio druska — $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 25H_2O$ — netirpsta.

Tantalo pentafluoridas — TaF_5 pasidaro veikiant $TaCl_5$ bevandeniu HF. Tai yra bespalviai kristalai; lyd. temp. 96,8°, vir. temp. 230°. Vanduo hidrolizina jį iki tantalo rūgšties. Su fluoridais duoda dvigubas $2M^IF \cdot TaF_5$ arba $M^IF \cdot TaF_5$ tipų druskas. K_2TaF_7 yra mažai tirpi, svarbi druska, nes tos druskos pavidalu atskiriamas Ta nuo Nb.

Tantalo dichloridas — $TaCl_2 . 2H_2O$ pasidaro šildant $TaCl_3$ iki 500—600° temp.:

$$3TaCl_3 = 2TaCl_2 + TaCl_5.$$

Tai yra tamsiai žalios spalvos, kieta medžiaga. Ore oksidinasi ir nuo vandens skyla:

$$2TaCl_2 + 2H_2O = 2Ta . OH . Cl_2 + H_2.$$

Tantalo trichloridas — $TaCl_3$ pasidaro šildant (300° temp.) izoliuotą nuo oro deguonies $TaCl_5$ su palaidu Al, esant $AlCl_3$:

$$3TaCl_5 + 2Al = 3TaCl_3 + 2AlCl_3.$$

Tai yra tamsiai žalia, kieta, tirpi medžiaga. Ore oksidinasi. Šarmai išskiria iš tirpalų amfoterinį $Ta(OH)_3$, kuris yra labai stiprus reduktorius. Šildomas iš vandens išskiria vandenilį.

Tantalo tetrachloridas — $TaCl_4$ pasidaro termiškai skaidant $TaCl_5$. Tai yra kieta, žalia medžiaga.

Tantalo pentachloridas — $TaCl_5$ pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra geltoni, vandenyje skylantieji kristalai; lyg. sv. 3,68, lyd. temp. 211°, vir. temp. 242°.

Tantalo pentabromidas — $TaBr_5$ pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra geltoni kristalai; lyd. temp. 240°, vir. temp. 320°.

Iš analizės. Tantalas drauge su niobiu atskiriamas nuo daugelio elementų, panaudojant mažą Ta_2O_5 aktingumą. Tantalas atskiriamas nuo niobio kristalinant jų dvigubus fluoridus. Silpnai rūgštūs tantalo junginių tirpalai virinami su taninu, išskiria geltoną, o niobio — raudoną junginį. Leidžiant CO_2 į tantalatų ir niobatų tirpalus, išsiskiria tantalo rūgštis, o niobio rūgštis išsiskiria tik ilgiau pastovėjus. Kiekybiškai tantalas nustatomas pasveriant jį Ta_2O_5 pavidalu.

10. PROTAKTINIS

Protaktinis žinomas jau nuo 1918 m. Tai yra radioaktingas elementas, išmetantis alfa daleles. Jo junginių panašumas į tantalo junginius panaudojamas Pa atskirti nuo kitų elementų. Dedant Ta_2O_5 į urano mineralus, protaktinis atskiriamas kartu su tantalu. Tuo būdu protaktinis lengvai atskiriamas nuo kitų radioaktingų medžiagų, bet atskirti jį nuo tantalo labai sunku. Nuo tantalo jis skiriasi tik šiek tiek stipriau išreikšta šarmine prigimtimi. Protaktinis yra retas ir, kaip radioaktingas, nepatvarus elementas. Vienoje tonoje urano mineralų greta 340 mg Ra yra ir 129 mg Pa. Protaktinio yra mažiau negu Ra, nes tik 3% skylančio urano virsta Pa, o didžioji U dalis (per ionį) skyla į Ra. Pa pusamžis yra žymiai ilgesnis už Ra. Protaktinis turi kelis taip pat radioaktingus izotopus.

IX. ŠEŠTOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Šeštąją grupę sudaro 9 elementai, suskirstyti į pagrindinę ir šalutinę pagrupes. Pagrindinę pagrupę sudaro deguonis, siera, selenas, teluris ir polonis, o šalutinę — chromas, molibdenas, volframas ir uranas. Deguonis savo ypatybėmis išsiskiria iš pagrindinės pagrupės elementų, todėl šeštosios grupės schema atrodo taip:

8. O (16,00) deguonis

16. S (32,06) siera	24. Cr (52,0) chromas
34. Se (79,2) selenas	42. Mo (96,0) molibdenas
52. Te (127,5) teluris	74. W (184,0) volframas
84. Po (210) polonis	92. U (238,2) uranas.

Šeštosios grupės elementų didžiausias valentingumas yra + 6, nors, aplamai, visi tos grupės elementai, išskiriant deguonį, turi kintamą valentingumą. Pagrindinės pagrupės elementai yra tipingi metaloidai, o šalutinės pagrupės — metalai. Tačiau ir tų metalų aukščiausio valentingumo oksidai yra rūgštinės prigimties medžiagos. Toje grupėje, kaip ir reikia laukti, pagrindinės pagrupės elementų savumai jau žymiai skiriasi nuo šalutinės pagrupės elementų savumų.

Pagrindinė pagrupė. Tos pagrupės elementų svarbiausi savumų rodikliai duoti 40 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	kkal g—atomui		Valentingumas
				Lyd. šil.	Garavimo šil.	
O	1,27 kietas	—218,9°	—182,96°	0,053	0,814	II
S	2,06 rombinė	119° monoklin.	444,6°	0,35	2,52	II, IV, VI
Se	4,82 pilkasis	220,2° pilkasis	688°	1,6	4,35	II, IV, VI
Te	6,25	452°	1390°	4,27	11,0	II, IV, VI
Po						II, IV, VI

Pagrupės elementų nemetaliniai savumai labai ryškūs deguonyje ir sieroje. Se ir Te yra tarp metalų ir metaloidų, nes su stipriomis rūgštimis jie jau gamina nepatvarias druskas. Be to, žinoma ir metalinė Se modifikacija, telurio metalinė modifikacija yra jam net būdingesnė už nemetalinę. Tuo būdu metaliniai savumai toje pagrupėje lygiai kaip ir kitų grupių pagrindinėse pagrupėse didėja su atominiu numeriu. Bendras pagrupės savumas yra palinkimas virsti neigiamu dvivalenčiu ionu. Tatai seka ir iš jų elektroninės struktūros, nes laukujame elektronų sluoksnyje yra dvi neužimtos vietos (žr. II sk. III psk.). Šiems elementams būdingas aukščiausias valentingumas yra 6, tačiau deguonis esti tik dvivalentis. Nors deguonies atomo laukujame sluoksnyje ir yra 6 elektronai, bet jie yra tiek stipriai pririšti, kad joks elementas nepajėgia jų atplėšti. Todėl deguonis junginiuose dalyvauja tik kaip neigiamoji dalis. Deguonies homologai gali atiduoti 6 elektronus ir tapti šešiavalenčiais teigiamais. Jie gali atiduoti ir ne visus šešis, bet tik dalį elektronų. Tokiais atvejais jie atiduoda elektronus poromis, ir tampa teigiamais keturvalenčiais, o kartais ir dvivalenčiais. Elektroteigiamų elementų atžvilgiu visi tie elementai pasireiškia kaip minus dvivalenčiai. Su vandeniliu jie gamina lakius hidridus bendros H_2R formulės.
Svarbesni jų hidridų savumų rodikliai duoti 41 lent.

41 lent.

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Lyd. temp.	0,00°	—85,6°	—60,4°	—51°
Vir. temp.	100,00°	—60,75°	—41,5°	—1,8°
Krit. temp.	366°	100,4°	137°	
Lyd. šil. kkal/mol.	1,43	0,5676		
Garavimo šil. kkal/mol.	9,715	4,463	4,75	apie 5,7
Lyg. sv. (vir. temp.)	0,958	0,993	2,004	2,65
Pasidarymo šil. (20°) kkal/mol.	68,35	4,8	—18,5	—34,2
Disoc. konst. K_1	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$0,91 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Tos pagrupės elementų junginiai su teigiamais elementais turi kai kurių panašumų į atitinkamus halogenidus, pvz. jų elementarinės gardelės yra to paties tipo.

Šalutinė pagrupė. Tos pagrupės elementų svarbiausi savumų rodikliai duoti 42 lent.

42 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Tariamasis atomo radijus	4 + ionų radijus	Valenting.
Cr	7,2	apie 1700°	apie 2200°	1,25 Å		II, **III**, V, **VI**
Mo	10,2	2600°	apie 3600°	1,36 Å	0,68 Å	II, III, IV, V, **VI**
W	19,1	3400°	apie 4800°	1,37 Å	0,68 Å	II, III, IV, V, **VI**
U	18,7	apie 1350°			1,05 Å	II, III, **IV**, V, **VI**

Visi šie keturi metalai pasižymi aukštomis lyd. ir vir. temp. ir kintamu valentingumu. Jiems būdingas valentingumas yra + 6, bet chromas rūgščiame tarpe duoda, palyginti, patvarų Cr^{+++} joną, kuris šarminiame tarpe lengvai oksidinasi iki šešiavalenčio. Paprastieji chromatai, molibdatai, volframatai ir ura-

natai turi tokią pat sudėtį, kaip sulfatai. Vienas šarmų ekvivalentas gali prijungti daugiau negu vieną rūgšties ekvivalentą. Tuo būdu, pvz. Cr, duoda ne tik mono-, bet di-, tri- ir kitokius chromatus (M_2CrO_4, $M_2Cr_2O_7$, $M_2Cr_3O_{10}$ ir t. t.). Volframatuose ir molibdatuose WO_3 ir MoO_3 kiekiai vienam šarmų ekvivalentui gali būti žymiai didesni negu teoriniai. Tokias druskas atitinkančios rūgštys vadinamos p o l i r ū g š t i m i s. Uranas yra mažiau linkęs sudaryti polijunginius. Trioksidus (MO_3) atitinkančių rūgščių stiprumas mažėja, didėjant atominiam metalo numeriui. H_2UO_4 arba $UO_2(OH)_2$ yra jau amfoterinė medžiaga, su rūgštimis duodanti uranilo druskas — UO_2X_2. Chromo (III) hidroksidas yra amfoterinis su stipriai išreikštais šarminiais savumais. Cr^{+++} lengvai prijungia neutralias molekules duodamas kompleksus, ypač su amoniaku. Molibdeno ir volframo rūgščių anionai (MoO_4^{--}, $Mo_2O_7^{--}$, WO_4^{--}, $W_2O_7^{--}$) lengvai jungiasi prie kai kurių medžiagų centrinių atomų, pvz. prie fosforo rūgšties, pasidarant vadinamoms **heteropolirūgštims**, pvz. $H_3PO_4 . 12MoO_3$.

2. DEGUONIS

Prieš deguonies atradimą oras buvo laikomas gryna medžiaga. 1777 m. buvo įrodyta, kad tik viena oro dalis (deguonis) palaiko degimą ir kvėpavimą. Grynas deguonis buvo gautas kaitinant salietrą, MnO_2 ir kaitinant MnO_2 su konc. H_2SO_4. 1774 m. grynas deguonis buvo gautas kaitinant HgO ir Pb_3O_4. Lavuazjė pagrindė savo degimo teoriją deguonies atradimu, bet jisai laikė deguonį būtina rūgščių sudedamąja dalimi. Nors vėliau paaiškėjo, kad yra rūgščių ir neturinčių deguonies, bet deguonies pavadinimas svetimose kalbose dažnai siejamas su rūgštimis, pvz. kislorod (rus.), Sauerstoff (vok.).

Deguonis yra kvėpuojama, ir tuo pačiu gyvybę palaikanti atmosferos dalis. Sausame ore yra 20,8 tūrio procentai arba 23,0 svorio procentai deguonies. Nors kvėpuojant deguonis ir suvartojamas, bet augalams asimiliuojant CO_2 jis vėl regeneruojamas. Todėl deguonies kiekis ore svyruoja (apiamai) ne daugiau kaip 0,1%. Gryname vandenyje yra 88,81% deguonies, o vandenynų vandenyje apie 85,8% deguonies. Žemės plutoje oksidų ir deguoninių rūgščių druskų pavidalu yra apie 47,3% deguonies. Vande-

nyse ir kietoje žemės plutoje drauge deguonis sudaro apie 50%. Tuo būdu žmogui prieinamuose žemės sluoksniuose deguonis sudaro tokią pat svorio dalį kaip visi kiti elementai kartu paimti.

Gavimas. Šiuo metu deguonis gaunamas technikoje frakciniai destiliuojant suskystintą orą arba frakciniai skystinant orą. Be to, daug deguonies gaunama (kaip pašalinio produkto) gaunant vandenilį iš vandens (elektrolizė). Skystinant orą gautame deguonyje esti apie 3% argono, kurio virimo temperatūra yra artima deguonies virimo temperatūrai.

Maži deguonies kiekiai patogu gauti laboratorijose elektrolizinant vandenį (KOH tirpalą) nikelio elektrodais. Labai dažnai tam reikalui termiškai skaidomi deguoniniai junginiai, pvz. $KClO_3$ (katalizatorius MnO_2 arba net grynas smėlys). Maišant H_2SO_4 parūgštintą $KMnO_4$ tirpalą su H_2O_2, arba veikiant chloro kalkių ($CaCl.OCl$) gabalus (Kipo inde) H_2O_2, kaitinant HgO ir pan., taip pat gaunamas deguonis.

Savumai. Kambario temperatūroje deguonis yra dviatominės bespalvės, bekvapės dujos; vir. temp. — 183°, lyd. temp. — 218,9°, krit. temp. — 118,8°, krit. spaud. 49,7 at, tankumas (oras = 1) 1,1053. Skysto deguonies (vir. temp.) lyg. sv. 1,118, o kieto (—252°) 1,426. Deguonies garavimo šilima (—183°) 51 g/kal, lyd. šil. (—219°) 3,3 g/kal. Deguonies tirpumas vandenyje yra toks (skaičiuojant 0° temperatūrai):

0°	20°	100° temp.
0,0491	0,0311	0,017 tūrių viename vandens tūryje.

Tiek skystas, tiek kietas deguonis yra šviesiai mėlynos spalvos. Būdingas deguonies savumas yra jo gebėjimas jungtis su daugeliu elementų, atpalaiduojant šilimą ir net šviesą. Jungimosi pradžiai paprastai reikalinga tam tikra (užsidegimo) temperatūra, nes kambario temperatūroje deguonis yra, palyginti, mažai aktingas elementas. Deguonies jungimuisi su kitais elementais turi didelės reikšmės drėgmė. Drėgnas deguonis jungiasi su daugeliu elementų jau ir kambario temperatūroje. Tokiais deguonies jungimosi pavyzdžiais yra kvėpavimas, puvimas ir rūdijimas (korozija). Tiems procesams vykstant, iš lėto atsipalaiduojanti šilima gali tiek pakelti aplinkos temperatūrą, jog procesas

baigiasi užsiliepsnojimu (drėgnas šienas, šiaudai, akmens anglys ir net grūdai). Tokioms nelaimėms išvengti reikalinga gera ventiliacija, neleidžianti kilti temperatūrai.

Vartojimas. Laboratorijose skystas deguonis vartojamas šaldymui ir įvairiems darbams žemose temperatūrose, ypač iššaldant lengvai suskystinamas dujas, pvz. H_2O, CO_2 ir pan. Suskystintas deguonis arba deguonim turtingas skystas oras, sumaišytas su puria anglimi, žibalu, parafinu, naftalinu ir t. t., vartojamas kaip sprogstamoji medžiaga kalnų pramonėje. Vandenilio, acetileno ir metano degimo liepsna gryname deguonyje pasiekia per 2000° temp. ir vartojama platinai, kvarcui, dirbtiniams brangakmeniams ir kitoms sunkiai sulydomoms medžiagoms sulydyti. Be to, deguonis vartojamas drauge su acetilenu metalams piauti ir šveicuoti.

Pastaruoju metu vis didėja deguonies reikšmė kvėpavimo aparatuose, vartojamuose lakūnų (aukštuose atmosferos sluoksniuose), narų, gaisrininkų darbui ir įvairių nelaimių atveju (ligoniams, uždususiems, prigėrusiems ir pan.). Visiems tiems reikalams imamas deguonis, suspaustas plieninėse bombose.

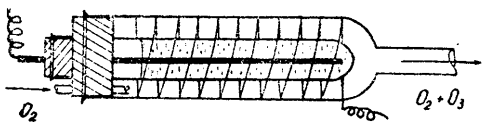
Suaugęs žmogus ramioj būsenoj suvartoja kas valandą apie 20 litrų deguonies, o dirbdamas — kelis kartus daugiau. Neilgai įkvepiamas grynas deguonis žmogui nepakenkia, jei tik jo spaudimas žymiai neviršyja 1 at.

Ozonas — O_3 pasidaro vykstant ore elektriniams išlydžiams, veikiant elektros mašinai, induktoriui ir pan. Ozonas pasidaro elektrolizinant prask. H_2SO_4, iš lėto oksidinantis baltajam fosforui ore, skylant deguoniu turtingoms medžiagoms, pvz. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, veikiant vandenį fluoru, veikiant ultravioletiniams spinduliams oro deguonį ir t. t. Jau 1785 m. ozonas buvo pastebėtas iš jo savotiško kvapo.

Iš pradžių O_3 laikytas aukštesniu vandenilio oksidu, bet vėliau buvo įrodyta, kad tai yra O_3. Matuojant ultravioletinės šviesos absorbciją, yra įrodyta, kad atmosferoje yra apie $2—3.10^{-6}$% ozono.

Didesni ozono kiekiai gaunami ozonatoriuje, veikiant deguonį tyliais elektros išlydžiais. Paprasčiausias ozonatorius yra du

vienas į kitą įkišti vamzdžiai (*42* pav.), tarp kurių leidžiama sauso deguonies arba ir oro srovė. Vamzdžiai sudaro aukštos įtampos kintamosios srovės polius (elektrodus), o tylūs išlydžiai vyksta per deguonį, kurio dalis (apie 10%) paverčiama ozonu.



42 pav. Ozonatorius

Ozonas galima suskystinti. Dujinis ozonas yra mėlynos spalvos, skystas — tamsiai mėlynos, beveik juodos. Žemose temperatūrose ozonos minšta su deguoniu tik ribotais santykiais. Ozono vir. temp. — 111,5°, lyd. temp. — 251,4°, krit. temp. — 5°, krit. spaud. 92,3 at, lyg. sv. (vir. temp.) 1,46. Ozono tirpumas vandenyje yra toks:

0°	18° temp.
0,494	0,454 tūriai (skaičiuojant 0° temp.) į vandens tūryje.

Ozonas nepatvarus, bet praskiestas skyla iš lėto ir atpalaiduoja daug šilimos:

$$O_3 = 1\frac{1}{2}O_2 + 34{,}2\ \text{kkal.}$$

Dėl tos priežasties grynas ozonas gali smarkiai sprogti. Ozono skilimą pagreitina šildymas, ultravioletiniai spinduliai ir kai kurios medžiagos, pvz. MnO_2, PbO_2 ir kitos. Didesnės ozono koncentracijos ardo kvėpavimo takus, organines medžiagas, gumą ir t. t., nuspalvina dažus ir užmuša mikroorganizmus. Ozonas uždega eterį, alkoholį, degias dujas, terpentinu suvilgytą medvilnę ir kitokias medžiagas. Juodas PbS nuo ozono virsta baltu $PbSO_4$, o baltas $Pb(OH)_2$ — rudu PbO_2. Būdinga ozono reakcija yra jo veikimas į sidabrą, pasidarant juodam Ag_2O_2. Kiekybiniam O_3 nustatymui naudojamasi jo reakcija su ištirpintu KJ:

$$O_3 + 2KJ + H_2O = J_2 + 2KOH + O_2.$$

Išskirtas jodas (parūgštinus) nutitruojamas tiosulfatu.

Atsargiai veikiant ozonu nesočiuosius organinius junginius, pasidaro o z o n i d a i, nes ozonas prisijungia dvilinkų jungčių

vietoje. Ozonidai yra nepatvarūs, nuo vandens jie skyla. Tiriant skilimo produktus, nustatoma buvusių junginių struktūra. Kartais ozonas vartojamas ir sintezės reikalams. Be suminėtų ozono vartojimo sričių, jisai vartojamas geriamajam vandeniui ozonuoti, norint sunaikinti ligų sukėlėjus. Tačiau čia ozoną išstumia žymiai pigesnis chloras.

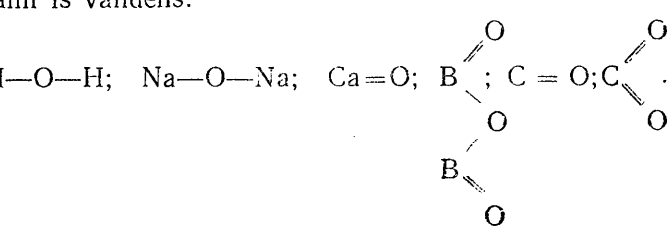
Atominis deguonis gaunamas vykstant tyliems elektros išlydžiams praretintame (iki 1 mm Hg) deguonyje. Atominis deguonis nepasižymi dideliu aktyvumu, pvz. su H_2 sureaguoja tik 0,2%, su CH_4 apie 1%, su HCN ir CO apie 5%, bet su HBr, H_2S, CS_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ ir daugeliu kitų organinių medžiagų sureaguoja visu 100%. Žemose temperatūrose (skystame ore) atominis deguonis gamina visą eilę junginių, kurie yra nepatvarūs kambario temperatūroje. Atominis deguonis reaguoja su paprastuoju deguoniu, duodamas ozoną:

$$O + O_2 = O_3.$$

Ozonas, susidūręs su atominiu deguoniu, vėl virsta paprastuoju deguoniu:

$$O_3 + O = 2O_2.$$

Deguonies junginiai. Elementų jungimasis su deguoniu dažnai vadinamas oksidacija. Kadangi deguonies valentingumas junginiuose yra neigiamas, tai elementas, prijungdamas deguonį, padidina savo elektrocheminį valentingumą. Lygiai tas pats atsitinka jungiantis teigiamiems elementams su bet kuriuo kitu neigiamuoju elementu. Dėl tos priežasties oksidacija vadinama ne tik jungimasis su deguoniu, bet visos tokios reakcijos, kuriose didėja elektrocheminis elemento valentingumas. Kai abu deguonies valentingumai junginyje pasotinti kito elemento valentingumais, tai junginys vadinamas o k s i d u. Tuo būdu oksidai išvedami iš vandens:



Deguonies valentingumas oksiduose yra visuomet minus 2.

Oksidai gaunami arba tiesiog iš elementų arba kaitinant hidroksidus bei kitus skylančius deguoninius junginius, ypač karbonatus ar nitratus:

$$C + O_2 = CO_2;$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2;$$
$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O_2.$$

Daugelis oksidų jungiasi su vandeniu virsdami hidroksidais, t. y. **šarmais** arba **rūgštimis**. Oksidai, duodantieji šarmus, vadinami šarmų (bazių), o duodantieji rūgštis — rūgščių **anhidridais**, pvz. CaO, Na_2O ir BaO yra šarmų, o B_2O_3, SO_3 ir CrO_3 — rūgščių anhidridai. Daugelis oksidų yra amfoteriniai, nes iš jų pasidarę hidroksidai gali disocijuoti ir kaip šarmai (OH^-) ir kaip rūgštys (H^+). Kai kurie oksidai neduoda nei šarmų, nei rūgščių, pvz. N_2O. Aplamai, to paties elemento aukštesnio valentingumo oksiduose stipriau pasireiškia rūgštiniai, o žemesnio valentingumo — šarminiai savumai. Daugelis oksidų yra patvarūs aukštoje temperatūroje. Tauriųjų metalų oksidai kaitinami skyla. Didelė oksidų dauguma redukuojasi kaitinant su H_2 arba su C. Oksidai yra labai nevienodi spalvos, agregatinės būsenos ir aktyvumo požiuriu.

Peroksidais vadinami elementų junginiai su deguoniu, kai tik vienas deguonies valentingumas tėra pasotintas kito elemento valentingumu. Tuo būdu peroksidai išvedami iš vandenilio peroksido:

$$H—O—O—H; \quad Na—O—O—Na; \quad Ba\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}.$$

Dauguma peroksidų yra nepatvarūs, nes —O—O— jungtis lengvai nutrūksta ir atsipalaiduoja deguonies atomas. Peroksidai gaunami įvairiai. Šarminių metalų peroksidai pasidaro degant metalams ore, bario peroksidas gaunamas kaitinant ore bario oksidą ir t. t.

Oksonio junginiai. Daugelis oksidų ir peroksidų, ypač H_2O ir H_2O_2 gali prisijungti vieni kitus, pasidarant šarmams, rūgštims, druskoms ir hidratams. Organiniai junginiai, kaip alkoholiai, aldehidai, eteriai, ketonai, gali prijungti druskas ir rūgštis:

$$(CH_3)_2O + HCl = (CH_3)_2O \cdot HCl.$$

Tokio tipo dvigubi junginiai vadinami oksonio junginiais. Paprastai oksonio junginiai turi druskų pobūdį.

Hidronio junginiai yra svarbiausia oksonio junginių grupė — $H_2O . H^+$ arba H_3OX. Tų junginių pamatą sudaro hidronio — H_3O^+ ionas, dažnai vadinamas hidratuotu vandenilio ionu, arba tiesiog vandenilio ionu. Tasai ionas yra ne tik vandeniniuose rūgščių tirpaluose, bet dažnai ir kietuose hidratuose. Hidronio iono pasidarymas aiškinamas tuo, kad deguonies koordinacijos skaičius yra 3. Atskeliant rūgštims vandenilio ionus ir disocijuojant vandeniui, pasidaro hidronio ionų:

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-;$$
$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-.$$

Tuo būdu galima manyti, kad rūgščių ir vandens skilimo ionais priežastis yra deguonies stengimasis prisotinti savo maksimalų, koordinacinį valentingumą, pasidarant hidronio ionams.

Deguonies prijungimo produktai. Kai kurie deguoniniai junginiai prijungia molekulinį deguonį. Taip yra pasidarę žemės šarminių metalų tetroksidai (CaO_4). Jie gaunami veikiant hidroksidus ozonu. Tai yra oranžinės spalvos medžiagos. Tirpdamos vandenyje jos atskelia molekulinį deguonį.

3. SIERA

Siera buvo žinoma ir priešistoriniais laikais. Alchemikai žinojo jau ir svarbiausią sieros junginį — sieros rūgštį. Sieros rūgštis fabrikiniu mastu pradėta gaminti tik 15-me šimtmetyje.

Palaida siera gamtoje randama gana dideliais kiekiais (JAV, Sicilijoj, Japonijoj). Tarybų Sąjungoje randama palaidos sieros Kara-Kume, Krime ir kitur. Prie vulkanų ir kai kuriuose mineraliniuose šaltiniuose yra sieros vandenilio — H_2S. Vulkaninėse dujose esti sieros dioksido — SO_2. Labai paplitę gamtoje įvairių metalų sulfidai kaip FeS_2, ZnS, PbS ir kiti. Kai kurių sulfatų, ypač gipso — $CaSO_4 . 2H_2O$ ir anhidrito, gamtoje randama taip pat nemažai. Žemės plutoje yra apie 0,03% sieros, o vandenynuose — apie 0,09%. Net ir meteorituose pasitaiko sulfidų. Gyvojoje gamtoje siera vaidina svarbų vaidmenį, nes ji įeina balty-

mų sudėtin. Lavonams pūvant sklindąs kvapas priklauso sieros junginiams, pasidarantiems baltymams skylant. Akmeninės anglys taip pat turi 0,5—2% sieros.

Gavimas. Seniau siera buvo gaunama išlydant ją iš padermių. Tam tikslui sieros turinčios padermės sukraunamos į krosnis ir padegamos. Dalis sieros sudega, o kita dalis susilydo ir išteka iš krosnies. Taip gaunama tik 50—70% buvusios padermėje sieros. Tokios krosnies apylinkėje atsipalaiduojantis sieros dioksidas sunaikina augmeniją. Toji aplinkybė leidžia gaminti sierą tik žiemos metu, nes sieros dioksidas naikina tik žaliąsias augalų dalis.

Išlydyta, negryna siera valoma destiliuojant geležinėse retortose. Kartais siera gaunama lydant ją perkaitintais garais žemėje. Susilydžiusią sierą išspaudžia į žemės paviršių suspaustu oru. Taip gauta siera esti gana gryna ir jos valyti nebereikia.

Nemaži sieros kiekiai gaunami utilizuojant kalcio sulfidą, gaunamą gaminant sodą Leblano metodu. Tam tikslui kalcio sulfidas veikiamas anglies dioksidu su vandens garais ir pasidaręs sieros vandenilis katalizatorių (boksitas) pagalba suoksidinamas iki sieros:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S;$$
$$H_2S + {}^1/_2O_2 = H_2O + S.$$

Panašiu būdu siera gaunama ir iš gipso. Koksuojant anglis, esantieji anglyse sieros junginiai atsipalaiduoja sieros vandenilio pavidalu, kuris taip pat suvartojamas sierai gaminti.

Savumai. Žinomos kelios sieros modifikacijos. Kambario temperatūroje patvari r o m b i n ė siera. Tai yra geltonos spalvos gabalai arba gražūs, geltoni kristalai, lyg. sv. 2,06. Ji yra labai blogas šilimos ir elektros laidininkas, vandenyje netirpsta, alkoholyje, benzole ir eteryje mažai tetirpstą, gerai tirpsta anglies disulfide (0°—24, o 55° temp. — 181%). Virš 110° temp. rombinė siera lydosi į judrų skystį, kuris iš lėto aušinamas iš dalies sustingsta. Likusią skystą sierą išpylus, pasidariusioje tuštumoje išsikristalina beveik bespalviai, pailgi, m o n o k l i n i n i a i kristalai. Monoklininės sieros lyg. sv. yra 1,96, lyd. temp. 119°. Monoklininė siera yra nepatvari, ilgainiui jos kristalai susidrumsčia

ir virsta smulkiais rombinės sieros kristalais. Tasai virtimas vyksta greičiau įdėjus bent vieną rombinės sieros kristaliuką (žemiau 95,6° temp.). Aukščiau tos temperatūros rombinė siera virsta monoklinine. 95,6° temp. yra tų dviejų sieros modifikacijų virtimo taškas.

Pašildžius sulydytą sierą iki 160° temp., ji tampa ruda, o dar aukštesnėje temperatūroje labai sutirštėja. 200° temp. ji esti tamsiai ruda, dervos tirštumo. Virš 250° temp. pradeda skystėti ir 400° temp. tampa visiškai skysta, vir. temp. 444,6°.

Pilant plona srovele skystą sierą į šaltą vandenį, gaunama rudai geltona, minkšta, plastinė siera. Plastinė siera tik iš dalies tetirpsta anglies disulfide. Tiek iš skystos, tiek iš dujinės būsenos staigiai ataušinus, gauta siera visada tik iš dalies tetirpsta anglies disulfide. Po kurio laiko plastinė siera virsta rombine. Iš sieros garų tankumo matavimų seka, kad juose yra S_8, S_6 ir S_2 molekulės. Arti 2000° temp. sieros garai susideda iš atskirų sieros atomų. Ištirpusios sieros molekulės yra S_8 sudėties.

Veikiant polisulfidų tirpalus rūgštimis, gaunami balti tirpalai, vadinami sieros pienu. Tai yra vandenyje suspenduota, amorfinė siera. Koloidinė siera gaunama leidžiant sieros vandenilį į šaltą sieros dioksido tirpalą. Sieros koloidai mažai jautrūs elektrolitams. Maži elektrolitų kiekiai jų ne tik nekoaguliuoja, bet stabilizuoja. Dideliu elektrolito kiekiu nusodinta siera, vėl tirpsta vandenyje.

Siera yra aktyvi. Jau ir vidutinėse temperatūrose ji jungiasi beveik su visais elementais.

Vartojimas. Didžiausi sieros kiekiai suvartojami parako, raketų ir degtukų gamybose. Nemaži sieros kiekiai suvartojami vynuogynuose parazitams naikinti ir įvairiems kitiems dezinfekciniams reikalams. Deginant sierą gaunamas sieros dioksidas, vartojamas pluoštinėms medžiagoms ir želatinai balinti. Be to, siera vartojama ultramarinui, organiniams sieros dažams gaminti ir kaučiukui vulkanizuoti. Medicinoje siera vartojama įvairiems dezinfekuojantiems tepalams ir ypač odos ligoms gydyti.

Sieros junginiai. Svarbiausieji sieros valentingumai jos junginiuose yra minus 2, plius 4 ir plius 6. Siera esti neigiamo iono —

S^{--} pavidalu arba įeina į neigiamas grupes — SO_4^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ ir t. t. Sieros kintamas valentingumas ir nemažas jos aktingumas nusąlygoja jos junginių gausumą. Daugelyje junginių siera pakeičia deguonį pasidarant tiojunginiams.

Sieros vandenilis — H_2S pasidaro tiesiai iš elementų, bet dažniausiai esti gaminamas veikiant druskos rūgštimi geležies sulfidą:

$$S + H_2 = H_2S + 2{,}73\ kkal;$$
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Sieros vandenilis randamas vulkaninėse dujose ir kai kuriuose šaltiniuose. Kai kurios bakterijos sieros vandenilį oksidina iki sieros, o kitos elgiasi atvirkščiai — sulfatus redukuoja iki sulfidų.

Sieros vandenilis yra bespalvės, nemalonaus kvapo dujos; vir. temp. — 60°, lyd. temp. — 83°. Jisai yra stiprus nuodas. Nedideli jo kiekiai sukelia galvos skaudėjimą ir silpnumą; didesni įkvėpuoti kiekiai gali baigtis staigia mirtimi (kaip nuo ciano vandenilio). Jis nesunku suskystinti; jo krit. temp. yra 100,4°. Kaitinamas skyla elementais. Ore padegtas, priklausomai nuo deguonies kiekio, dega taip:

$$H_2S + {}^3/_2O_2 = H_2O + SO_2;$$
$$H_2S + {}^1/_2O_2 = H_2O + S.$$

Su daugeliu metalų reaguoja gamindamas sulfidus; ypatingai lengvai vyksta reakcija drėgnoje aplinkoje. Panašiai elgiasi ir su metalų oksidais. Sieros vandenilis energingai reaguoja su fluoru, chloru ir bromu, o su jodu jungiasi ramiai. Sieros rūgštį jis redukuoja iki sieros dioksido, todėl H_2S n e g a l i m a d ž i o v i n t i s i e r o s r ū g š t i m i:

$$H_2SO_4 + H_2S = S + SO_2 + H_2O.$$

Vandenyje tirpsta neblogai: 0° — 4,65, o 18° temp. — 2,75 tūriai. Žemose temperatūrose gamina heksahidrato kristalus. Laboratorijose vartojamas sieros vandenilis reagentu įvairiems metalams nusodinti. Kokybinėje analizėje tam reikalui vartojamas jo vandeninis tirpalas. Vandeniniai jo tirpalai oksidinasi nuo oro deguonies ir išskiria sierą:

$$H_2S + {}^1/_2O_2 = H_2O + S$$

Sieros vandenilis yra silpna, dvivandenilė rūgštis, todėl ji gamina ir normalias ir hidro druskas. H_2S disociacijos konstantos yra šios:

$$K_1 = 0{,}91 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 0{,}1 \cdot 10^{-14}.$$

Vandenilio polisulfidai. Dedant natrio polisulfido tirpalą į ledu aušinamą prask. sieros rūgštį, gaunamas aliejaus išvaizdos, geltonas skystis. Tą skystį įrakciniai destiliuojant, gaunama geltoni H_2S_2 ir H_2S_3. Vandenilio disulfidas verda 74° temp., o trisulfidas 2 mm spaudime verda 69° temp. ir lydosi — 53° temp.

H_2S_5 gaunamas veikiant amonio pentasulfidą bevandene skruzdžių rūgštimi. Tai yra taip pat geltonas skystis, lyd. temp. — 50°.

Vandenilio polisulfidai skyla nuo vandens ir nuo šviesos. Tai yra, aplamai, nepatvarios medžiagos.

Sulfidai. Visi hidrosulfidai yra vandenyje tirpios medžiagos. Iš normalių sulfidų tirpsta tik šarminių metalų ir amonio druskos. Vandenyje ištirpę sulfidai smarkiai hidrolizinasi, todėl jų tirpalai reaguoja stipriai šarmiškai. Žemės šarminių metalų sulfidai vandenyje netirpsta, bet, veikiami vandeniu, hidrolizinasi, virsta hidrosulfidais ir ištirpsta:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2.$$

Virinant tirpalą ir hidrosulfidas hidrolizinasi:

$$Ca(HS)_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2S.$$

Dar lengviau hidrolizinasi aliuminio, chromo ir silicio sulfidai. Kai kurių metalų sulfidai yra tiek mažai tirpūs vandenyje, kad jie pasidaro net stipriai rūgščiuose tirpaluose. Tuo remiasi metalų ionų atskyrimas analizinėje chemijoje, pvz. iš rūgštaus tirpalo nusodinami As, Sb, Sn, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu ir Cd ionai. Tuos sulfidus atskyrus ir tirpalą pašarminus, nusodinami šių metalų sulfidai: Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Cr ir Al. Chromas ir Al nusėda čia hidroksidų pavidalu (hidrolizė). Tuo būdu lieka tirpale tik šarminiai, žemės šarminiai metalai ir magnis.

Metalų sulfidai gaunami:

(a) Veikiant sieros vandeniliu metalų hidroksidus:

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O;$$
$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O.$$

(b) Veikiant metalų druskų tirpalus sieros vandeniliu:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

(c) Redukuojant sulfatus anglimi aukštoje temperatūroje:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

(d) Tiesiog iš elementų (pakaitinus):

$$Fe + S = FeS.$$

Šarminių ir žemės šarminių metalų sulfidai yra bespalviai, sunkiųjų metalų sulfidai yra spalvoti, dažniausiai juodi. Daugelis sulfidų izoliuoti nuo oro pakelia aukštą temperatūrą. Kaitinami ore, virsta oksidais arba, priklausomai nuo kaitinimo sąlygų, sulfatais:

$$ZnS + {}^3/_2O_2 = ZnO + SO_2;$$
$$CuS + 2O_2 = CuSO_4.$$

Šviečiantieji dažai. Žemės šarminių metalų sulfidai sulydyti aukštoje temperatūroje su kai kuriomis druskomis ima švytėti tamsoje (prieš tai apšvietus). Dabartiniu metu tie dažai gaminami taip: 40 g stroncio karbonato, 6 g sieros, 1 g ličio karbonato, 1 g arseno trisulfido ir 2 ml talio nitrato tirpalo (1 : 200) apie valandą lydomi 1200° temp.

Tiodruskės. Kai kurie sulfidai tirpsta šarminių metalų sulfidų tirpaluose gamindami tiodruskes:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Kalio tioarseniło ir kitų tiodruskių pasidarymo reakcija yra panaši į arsenitų pasidarymo reakciją:

$$As_2O_3 + 3K_2O = 2K_3AsO_3.$$

Tuo būdu į tiodruskes galima žiūrėti kaip į deguonines druskas, kuriose deguonis pakeistas siera. Rūgštys skaido tiodruskes į sulfidus, nes tiorūgštės yra nepatvarios. Tiodruskių pasidarymu naudojamasi analizinėje chemijoje, norint atskirti arseną, stibį ir alavą nuo gyvsidabrio, vario, kadmio ir bismuto. Antroje analizinėje grupėje arsenas, stibis ir alavas gamina tiodruskes, o kiti metalai negamina. Tiodruskes gamina dar auksas, platina, telu-

ris, germanis, molibdenas, volframas, vanadis ir net anglis. Tiodruskės yra tirpios medžiagos.

Polisulfidai. Šarminių metalų sulfidų tirpaluose tirpsta siera ir pasidaro geltoni arba rudai raudoni polisulfidai bendros $M_2^IS_x$ formulės. Čia x esti dažniausiai tarp 2 ir 5, bet kai kuriais atvejais gali būti ir žymiai didesnis. Sulfidų tirpalai, būdami ore, pamažu oksidinasi ir virsta polisulfidais. Polisulfidai mažiau hidrolizinasi negu sulfidai, todėl kambario temperatūroje amonio polisulfidai yra patvarūs. Polisulfidai, veikiami rūgštimis, atpalaiduoja sierą, o tam tikrose sąlygose pasidaro vandenilio polisulfidai — H_2S_X.

DEGUONINIAI SIEROS JUNGINIAI

Sieros dioksidas — SO_2 ir trioksidas — SO_3 yra svarbiausi to tipo junginiai. Jie yra sulfitinės ir sieros rūgšties anhidridai. Sieros rūgštis — H_2SO_4 yra ne tik svarbiausias sieros junginys, bet ir svarbiausia medžiaga cheminėje pramonėje.

Be minėtų dviejų oksidų, yra dar keli nepatvarūs sieros oksidai (S_2O_3, SO, S_2O_7 ir SO_4), kurie nėra skaitomi rūgščių anhidridais. Be sieros ir sulfitinės rūgščių, yra žinomos kelios mažai patvarios rūgštys, būtent, tiosulfatinė — $H_2S_2O_3$, tiosulfitinė — $H_2S_2O_2$, ditioninė — $H_2S_2O_6$ ir politioninės — $H_2S_XO_6$ rūgštys.

Sieros dioksidas — SO_2 pasidaro degant sierai arba sulfidams:

$$S + O_2 = SO_2 + 70{,}9 \text{ kkal};$$
$$2ZnS + 3O_2 = 2SO_2 + 2ZnO.$$

Laboratorijose jis gaunamas veikiant sulfitus sieros rūgštimi arba redukuojant sieros rūgštį variu, gyvsidabriu ar anglimi:

$$M_2^ISO_3 + H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + M_2^ISO_4;$$
$$2H_2SO_4 + Cu = SO_2 + 2H_2O + CuSO_4.$$

Sieros dioksidas yra aštraus kvapo, bespalvės dujos; vir. temp. — 10°, lyd. temp. — 72,5°, krit. temp. 157,2°, krit. spaud. 77,7 at, lyg. sv. (skysto) 1,46. Skystame diokside tirpsta daugelis medžia-

gų (pvz. KJ) ir skyla ionais, o iš tokio tirpalo kristalinasi su įvairiu SO_2 molekulių kiekiu. SO_2 gerai tirpsta vandenyje:

20°	10° temp.
10,5	15,4 g SO_2/100 g vandens.

0° temp. 1 vandens tūryje ištirpsta apie 80 tūrių SO_2, tirpalas rodo rūgščią reakciją (H_2SO_3). Virinant tirpalą, visas sieros dioksidas išlekia. Šaldant tirpalą, išsiskiria $SO_2 . 7H_2O$ kristalai. Skystas SO_2 padidintame spaudime sudaro su vandeniu du sluoksnius. Viršutiniame sluoksnyje esti 23,7% SO_2, o apatiniame 98,6% SO_2.

Sausas sieros dioksidas tik nežymiai prijungia deguonį, tačiau drėgnas ir, esant šarmams, jis oksidinasi žymiai lengviau:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3 + 32 \text{ kkal.}$$

Tą reakciją labai pagreitina katalizatoriai (Pt, Fe_2O_3 ir kiti). Sieros dioksidas redukuoja daugelį medžiagų, pvz.:

$$SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4;$$
$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl;$$
$$3SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Dėl tos priežasties jis veikia kaip balintojas. Atskirais atvejais sieros dioksidas veikia kaip oksidintojas, pvz.:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Sieros dioksidas jungiasi su kai kuriais metalais, peroksidais ir halogenais:

$$2SO_2 + Zn = ZnS_2O_4;$$
$$SO_2 + Na_2O_2 = Na_2SO_4;$$
$$SO_2 + PbO_2 = PbSO_4;$$
$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

Sieros dioksidas vartojamas šilkui, šiaudų išdirbiniams ir kitoms medžiagoms balinti. Laboratorijose jį vartoja kaip reduktorių. Didžiausi jo kiekiai suvartojami sieros rūgščiai gaminti.

Sieros trioksidas — SO_3 pramoniniu būdu gaunamas oksidinant sieros dioksidą, gaunamą deginant metalų sulfidus, ypač piritą — FeS_2:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2;$$
$$SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3 + 23{,}2 \text{ kkal}.$$

Sieros dioksido oksidinimosi reakcija vykdoma katalizatorių pagalba. Tokiu katalizatorium seniau buvo vartota platina; dabar ji pakeičiama pigesniais vanadžio junginiais, kuriuos gali atstoti geležies oksidas. Vartojant katalizatoriumi platiną, reakcijos greitis yra pakankamai didelis jau 400° temp. Geležies oksidas yra veiklus tik 600° temp. Aukštesnėje temperatūroje trioksidas vėl skyla į dioksidą ir deguonį. Deguonies ir sieros dioksido stechiometrinių kiekių mišinys 400° temp. sureaguoja 98,1%, o 600° temp. 76,3% (vartojant platiną). Tam tikru būdu paruošti vanadžio katalizatoriai, savo aktingumu beveik prilygsta platinai, bet yra žymiai pigesni ir ne taip jautrūs arseno junginiams (katalizatorių nuodai).

K o n t a k t i n i u būdu gaunamas sieros trioksidas vartojamas sieros rūgščiai gaminti. Laboratorijose sieros trioksidas gaunamas šildant rūkstančią sieros rūgštį arba kaitinant pirosulfatus:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

Sieros trioksidas yra į ledą panaši, ore rūkstanti medžiaga; lyd. temp. 16,8°, vir. temp. 44,8°. Laikomas ilgesnį laiką žemiau 25° temp. pavirsta kieta modifikacija ir įgyja blizgančių adatų pavidalą.

Sieros trioksidas labai godžiai prijungia vandenį ir virsta sieros rūgštimi:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 21{,}28 \text{ kkal}.$$

Lašinant vandenį į sieros trioksidą, vyksta maži sprogimai. Sieros trioksidas atima iš kitų junginių vandenį, todėl organinės medžiagos nuo jo anglėja.

Sieros trioksidas duoda su vandeniu eilę kristalinių hidratų:

$2SO_3 . H_2O$	arba	$H_2S_2O_7$,	lyd. temp.	36°;
$SO_3 . H_2O$	„	H_2SO_4	„ „	10,4°;
$SO_3 . 2H_2O$	„	$H_2SO_4 . H_2O$	„ „	8,5°;
$SO_3 . 3H_2O$	„	$H_2SO_4 . 2H_2O$	„ „	—39°;
$SO_3 . 5H_2O$	„	$H_2SO_4 . 4H_2O$	„ „	—25°.

Visi suminėtieji hidratai labai sunkiai gaunami gryni. Sieros trioksidas jungiasi ne tik su vandeniu, bet ir su vandenilio peroksidu duodamas sieros perrūgštes. Su HCl jis duoda chloro sulfono rūgštį — SO_3HCl, su metalų oksidais — sulfatus ir t. t.

Sieros heptoksidas — S_2O_7 gaunamas veikiant tyliais elektros išlydžiais sieros dioksido ir deguonies mišinį arba veikiant ozonu sieros oksidą ar dioksidą. Tai yra nepatvarus 0° temp. stingstąs skystis. Į jį galima žiūrėti kaip į diperrūgštės anhidridą.

Sieros tetroksidas — SO_4 gaunamas veikiant fluoru sulfato ionus arba veikiant tyliais išlydžiais sieros dioksido ir deguonies mišinį sumažintame spaudime (0,5 mm Hg). Tai yra balta, kieta medžiaga. Bevandenėje sieros rūgštyje jis tirpsta neskildamas. Su vandeniu negamina monoperrūgštės — H_2SO_5, bet atskelia deguonį. Jis yra labai stiprus oksidintojas, pvz. Mn^{++} paverčia permanganatu.

Disieros trioksidas — S_2O_3 gaunamas veikiant siera absoliučiai bevandenį sieros trioksidą. Tai yra melyna, kristalinė, labai jautri vandeniui, masė.

Sieros monoksidas — SO gaunamas skaidant sieros dioksidą tyliais elektros išlydžiais. Tai yra bespalvės, pamažu skylančios dujos. Suskystintos jos išgaruoja jau nebeskildamos. Su vandeniu pradžioje jos reaguoja taip:

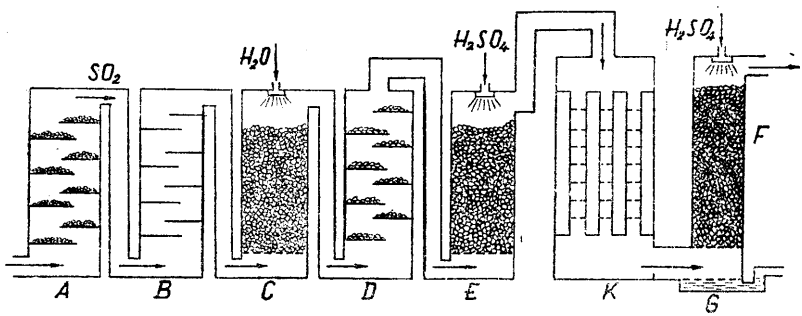
$$3SO + 3H_2O = H_2S + 2H_2SO_3,$$

bet vėliau atskyla siera ir pasidaro politioninės rūgštys.

Sieros rūgštis — H_2SO_4 yra svarbiausias sieros junginys; pasidaro jungiantis sieros trioksidui su vandeniu. Koncentruota sieros rūgštis gaminama beveik tiktai kontaktiniu metodu, o vidutiniškai koncentruota — kameriniu arba bokštiniu metodu.

K o n t a k t i n i s m e t o d a s. Paprastose sąlygose sieros dioksidas nesijungia su deguoniu. Toji reakcija vyksta aukštesnėse temperatūrose, esant pašalinėm medžiagom, pvz. smulkiai platinai, vanadžio junginiams, geležies oksidui ir pan. Sieros dioksidas gaunamas deginant sulfidus, dažniausiai piritą. Ka-

dangi sulfiduose esti įvairių priemaišų, pvz. arseno junginių, tai jos patenka į sieros dioksidą ir „nuodija“ katalizatorių. Todėl sieros dioksido valymas yra viena svarbiausių operacijų vartojant kontaktinį metodą. Suprastinta kontaktinio metodo schema pavaizduota *43* pav. Piritų degimo krosnyje *A* pasidaręs sieros dioksidas drauge su oro pertekliumi patenka paeiliui į



43 pav. Kontaktinis H_2SO_4 gaminimas

dulkių nusėdimo kamerą *B*, į plovimo sistemą *C*, į džiovintuvą *D*, į siurblį *E* ir į katalizatorių *F*. Čia pasidaręs trioksidas tirpsta prask. sieros rūgštyje *G*.

Kontaktiniu būdu gaunama sieros rūgštis pasižymi grynumu. Be to, tuo būdu patogu gaminti ir rūkstančią sieros rūgštį.

Kamerinis metodas. Šiuo metodu gaminama sieros rūgštis suvartojama superfosfatui gaminti. Šiame metode sieros dioksidas paverčiamas trioksidu tarpininkaujant azoto rūgščiai, tiksliau sakant, azoto oksidams. Tame procese vykstančias reakcijas galima išreikšti šiomis lygtimis.

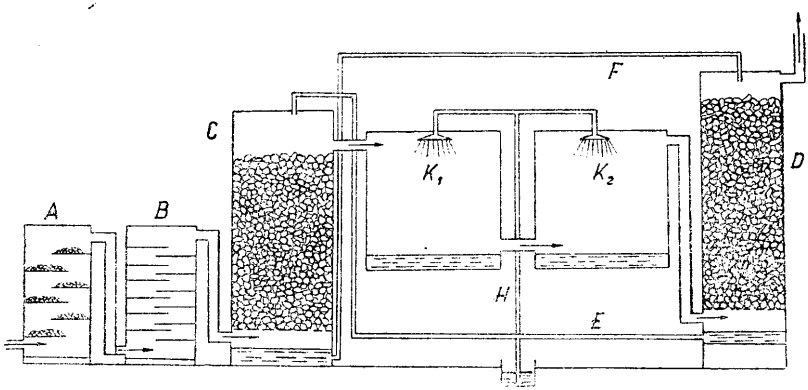
$$NO + \frac{1}{2} O_2 = NO_2;$$

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3;$$

$$H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

Azoto oksidas čia yra tik deguonies perdavėjas arba tarpininkas. Maži azoto oksido kiekiai gali, teoriškai imant, paversti neribotus SO_2 kiekius į SO_3. Tačiau čia vyksta ir pašalinės reakcijos,

kurių metu pasidaro diazoto oksido ir net palaido azoto, kurie jau nebegali prijungti deguonies. Dėl tos priežasties visą laiką pridedama azoto oksido, azoto rūgšties pavidalu. Sieros dioksido oksidinimo reakcija vyksta didelėse švininėse kamerose. Iš čia kilęs ir metodo pavadinimas. Kamerinis būdas sieros rūgščiai

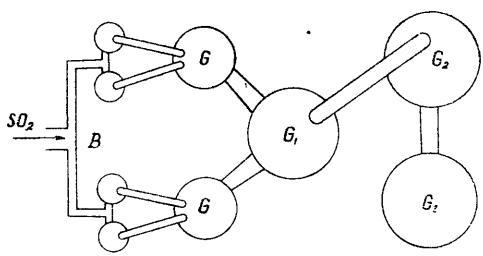


44 pav. Kamerinis H_2SO_4 gaminimas

gaminti schemiškai pavaizduotas *44* pav. Sulfidų deginimo krosnyje *A* pasidaręs sieros dioksidas eina į dulkių nusėsdinimo kamerą *B*. Iš nudulkinamosios kameros dujos kartu su reikiamu oro (deguonies) kiekiu patenka į vadinamąjį Gloverio bokštą *C*, kuriame susitinka su nitroze — $HNSO_5$, arba $NO_2 . SO_3H$. Gloverio bokštas esti pripildytas rūgščiai atsparios medžiagos gabalų (pvz. kokso), kuriais iš viršaus teka nitrozė, ateinanti iš Gay Lussako bokšto. Nitrozė susitinka su karštomis dujomis, įšyla ir atskelia azoto oksidą, kuris kartu su dujomis eina į švininės kameras *K*. Gloverio bokšte taip pat pasidaro dalis sieros rūgšties, tačiau didžioji dalis sieros rūgšties pasidaro švininėse kamerose. Gloverio bokšte visą laiką papildoma azoto rūgštis. Kamerose pasidariusi sieros rūgštis kondensuojasi kamerų dugne ir laikas nuo laiko išleidžiama. Kamerose purškiamas vanduo reikalingas iš trioksido sieros rūgščiai pasidaryti. Iš kamerų išeinančios dujos turi dar daug azoto oksido, todėl jos leidžiamos į Gay-Lussako bokštus *D*. Tuose bokštuose dujos susitinka su

konc. šalta sieros rūgštimi, tekančia iš viršaus tokiu pat būdu, kaip ir Gloverio bokšte. Sieros rūgštis absorbuoja azoto oksidą pasidarant nitrozei, kuri ir paduodama į Gloverio bokštą. Kamerinio proceso metu vykstančios reakcijos yra gana painios ir ne galutinai išaiškintos. Tatai yra daugiau technologijos dalykas.

Bokštinis metodas. Kamerinio metodo praktika parodė, kad produkcijos kiekis priklauso nuo kamerų tūrio ir nuo azoto oksidų koncentracijos. Didinant azoto oksidų koncentraciją sistemoje, galima mažinti kamerų tūrį. Kitaip sakant, galima išsiversti be kamerų ir tenkintis žymiai mažesniais ir patogesniais Gloverio ir Gay Lussako bokštais. Tuo būdu ir atsirado bokštinis metodas. Bokštinio metodo schema duota *45* pav. SO_2 dujų ir oro mišinys iš dulkių nusėsdinimo kameros patenka į Gloverio bokštus G_1 — G_4, kuriuose sureaguoja apie 90% SO_2. Iš Gloverio bokštų dujos patenka į vadinamuosius stabilizatorius S_1, S_2, kuriuose, ypatingai stiprios nitrozės dėka, dujos galutinai sureaguoja. Pagaliau dujos patenka į Gay-Lussako bokštus *I*, *II* ir *III*, kuriuose sugeriami azoto oksidai, pasidarant nitrozei. Nitrozė, drauge su papildoma azoto rūgštimi, paduodama į Gloverio bokštus.



45 pav. Bokštinis H_2SO_4 gaminimas

Šiuo metu bokštinis metodas vis daugiau ir daugiau įsigali sieros rūgšties pramonėje.

Bokštuose ir kamerose gaunama rūgštis esti 60—78%. Tokia rūgštis tinka tik kai kurioms pramonės šakoms, pvz. superfosfato gamyboje. Kai reikia labiau koncentruotos rūgšties, tai kamerinė rūgštis koncentruojama garinant ją platininiuose, kvarciniuose arba porcelianiniuose induose. Prekyboje vartojama sieros rūgštis paprastai esti 98%. Kontaktiniu metodu gaunama ne tik koncentruota, bet ir rūkstanti sieros rūgštis, t. y. tokia,

kurioje yra ištirpusio sieros trioksido. Tokia rūgštis vadinama oleumu.

Vien tik garinimu negalima gauti bevandenės sieros rūgšties, nes jos, virimo temperatūros maksimumas 338° atitinka 98,3% koncentraciją. Į tokią rūgštį dedant SO_3, gaunama bevandenė rūgštis, kuri šildoma atskelia SO_3 ir vėl pasidaro 98,3%. Šildant mažesnės koncentracijos rūgštį, garuoja vanduo, kol pasidaro 98,3% rūgštis. Žinomi keli sieros rūgšties hidratai (žr. SO_3).

Sieros rūgšties vandeninių tirpalų lyg. sv. priklauso nuo koncentracijos:

konc.	10,9	20,26	40,93	60,18	80,24	90,6	96,38%
lyg. sv. (15°)	1,075	1,145	1,315	1,505	1,735	1,823	1,841

Sieros rūgšties lyg. sv. didelėse koncentracijose pasiekia maksimumą ir ima mažėti:

konc.	94,6	95,6	96,38	98,20	98,72	99,12	99,31%
lyg. sv. (15°)	1,838	1,840	1,841	1,841	1,840	1,839	1,838

Žinomas junginys $H_2SO_4 . SO_3$ sudėties yra permatomi pirorūgšties kristalai, lyd. temp. 36°. Įvairūs sieros trioksido ir sieros rūgšties mišiniai yra skysti ir vadinami rūkstančia sieros rūgštimi.

Gryna, koncentruota sieros rūgštis yra bespalvis, tirštas, aliejaus konsistencijos skystis. Ji labai godžiai pritraukia vandens garus ir su vandeniu minšta bet kuriais santykiais. Maišant su dideliu vandens kiekiu, vienai sieros rūgšties g-molekulei atsipalaiduoja 22,4 kkal šilimos. Tirpalas labai įšyla. Kad skiedžiama rūgštis nesitaškytų, reikia pilti plona srovele sieros rūgštį į vandenį, bet ne atvirkščiai. Dėl jos sugebėjimo suimti vandens garus, ji vartojama įvairioms dujoms džiovinti. Daugelis organinių medžiagų anglėja nuo sieros rūgšties, nes ji atima vandenį. Aukštesnėje temperatūroje sieros rūgštis veikia kaip oksidintojas, pati virsdama sulfitine rūgštimi. Praskiestoje rūgštyje tirpsta tik tie metalai, kurie turi didesnį

ionizacijos potencialą negu vandenilis. Rūkstanti sieros rūgštis turi dar didesnę trauką į vandenį negu koncentruota, pvz. odoje ji padaro skausmingas, sunkiai gyjančias pūsles. Kai ji patenka ant kūno, reikia tučtuojau nušluostyti sausu skuduru, o po to nuplauti vandeniu.

Sieros rūgšties laikysena geležies ir švino atžvilgiu dažnai panaudojama praktiškai. Geležis lengvai tirpsta praskiestoje ir vidutiniškai koncentruotoje sieros rūgštyje. Koncentruota sieros rūgštis pasyvina geležį, todėl koncentruotą sieros rūgštį galima laikyti geležiniuose induose. Silicio plienas yra ypatingai atsparus sieros rūgščiai, todėl silicio plieno induose galima net ją koncentruoti. Net kalamoji geležis yra labai atspari konc. sieros rūgščiai; geležis čia virsta pasyvia.

Švinas elgiasi kitaip negu geležis. Praskiestoje ir vidutiniškai koncentruotoje sieros rūgštyje išviršinis švino sluoksnis lengvai tirpsta, bet pasidaręs švino sulfatas yra netirpus; jisai nusėda švino paviršiuje ir apsaugo švinį nuo tolesnio sieros rūgšties veikimo. Koncentruotoje sieros rūgštyje švino sulfatas tirpsta, gamindamas hidrodruską. Dėl tos priežasties koncentruotos sieros rūgšties negalima laikyti švininiuose induose, o praskiesta sieros rūgštis kaip tik ir laikoma švino induose.

Sieros rūgšties pramonėje seniau buvo vartojamas beveik tiktai švinas; Gloverio, Gay-Lussako bokštai, kameros, rezervuarai ir vamzdžiai buvo gaminami iš storos švino skardos. Dabar švinas pakeičiamas specialiais geležies lydiniais, ypač silicio plienu.

Sieros rūgštis yra dvivandenilė rūgštis, todėl ji gamina dvi druskų eiles. Jos N/1 tirpalų disociacijos laipsnis yra 51%, o N/10 — 59%.

Didžiausius sieros rūgšties kiekius suvartoja trąšų pramonėje superfosfatui ir amonio sulfatui gaminti. Sieros rūgštimi valomi augaliniai ir mineraliniai aliejai, jos pagalba gaminami eteriai, esteriai ir nitrojunginiai. Iš jos gaminami įvairiausi sulfatai. Rūkstanti sieros rūgštis vartojama organiniams sulfojunginiams gaminti. Nemažai sieros rūgšties suvartojama akumuliatorių pramonėje ir daug kur kitur.

Sulfatai. Sieros rūgštis yra dvivandenilė, todėl ji gamina normalius sulfatus ir hidrosulfatus. Tik šarminių metalų hidrosulfatai yra patvarūs. Jie gaminami veikiant normalius sulfatus arba ir kitokias druskas sieros rūgštimi:

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4;$$
$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

Hidrosulfatai lengvai tirpsta vandenyje ir lydosi žemoje temperatūroje. Besilydydami jie skyla ir pradžioje virsta pirosulfatais, kurie aukštesnėje temperatūroje atskelia sieros trioksidą ir virsta normaliais sulfatais:

$$2KHSO_4 = H_2O + K_2S_2O_7;$$
$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Beveik visi normalūs sulfatai yra patvarios druskos. Šarminių metalų sulfatai lydosi neskildami; Na_2SO_4 lyd. temp. 884°, o K_2SO_4 lyd. temp. 1074°. Žemės šarminių metalų ir švino sulfatai raudonoj kaitroj neskyla. Kitų metalų sulfatai neišlaiko raudonos kaitros. Ypatingai lengvai skyla trivalenčių metalų sulfatai. Priklausomai nuo temperatūros gali pasidaryti atitinkamo metalo oksidas ir sieros trioksidas arba metalo oksidas, deguonis ir sieros trioksidas. Dėl tos priežasties trivalentės geležies ir aliuminio sulfatai dažnai vartojami sieros trioksidui gauti. Dauguma metalų sulfatų gerai tirpsta vandenyje, tik žemės šarminių metalų, švino ir iš dalies sidabro sulfatai yra netirpūs. Tirpūs sulfatai sudaro kristalų hidratus ir gamina dvigubas druskas.

Sulfatai gaunami tirpinant metalus arba jų oksidus sieros rūgštyje, skaidant sieros rūgštimi lakiųjų rūgščių druskas, mainų reakcijose tarp sulfato ir kitos druskos ir oksidinant sulfidus arba sulfitus. Sulfatai yra gana plačiai vartojamos druskos.

Sieros perrūgštės ir persulfatai. Elektrolizinant sieros rūgštį žemose temperatūrose, kai yra didelis srovės tankumas ir anodas yra iš lygios platinos, gaunama sieros perrūgštė $H_2S_2O_8$, kuriai skylant, pasidaro monoperrūgštė — H_2SO_5. Elektrolizinant sulfatus gaunami atitinkami persulfatai. Ypatingai lengvai

gaunami amonio ir kalio persulfatai. Dipersulfatai yra žymiai patvaresni negu monodruskos. Visi persulfatai tirpsta vandenyje. Jie yra geri oksidintojai ir dėl to gana plačiai vartojami oksidinimo bei balinimo reikalams ir kaip žaliava hidroperoksidui gaminti.

Sulfitinė rūgštis ir silfitai. Sieros dioksidas, tirpdamas vandenyje, virsta nepatvaria sulfitine rūgštimi. 100 g vandens 20° temp. tirpsta 10,5 g SO_2; viename vandens tūryje 0° temp. tirpsta 70 tūrių SO_2. Tirpalai turi aiškiai rūgščią reakciją ir visada kvepia sieros dioksidu, o tatai ir parodo sulfitinės rūgšties nepatvarumą. Sulfitinė rūgštis yra dvivandenilė, todėl ji gamina normalius ir hidrosulfitus $M^I_2SO_3$ ir M^IHSO_3. Stiprios rūgštys skaido visus sulfitus ir hidrosulfitus išstumdamos sieros dioksidą.

Visi hidrosulfitai tirpsta vandenyje; kai kurie jų tik ir žinomi vandeniniuose tirpaluose, pvz. kalcio hidrosulfitas — $Ca(HSO_3)_2$, kurio tirpalas vartojamas celiuliozės pramonėje. Taip pat plačiai vartojamas natrio hidrosulfitas gaunamas leidžiant sieros dioksidą į natrio karbonato tirpalą. Tai yra smulkūs, blizgantieji kristalai, vartojami kaip reduktorius dažymo pramonėje ir kaip žaliava natrio ditionitui gauti. Šildomi hidrosulfitai virsta pirodruskomis:

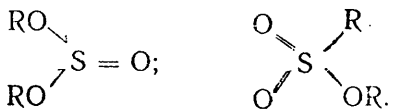
$$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O.$$

Kalio pirosulfitas vartojamas fotografijoje rūgščioms vonioms paruošti.

Normalūs sulfitai gaunami dažniausiai leidžiant sieros dioksidą į suspenduotus vandenyje metalų hidroksidus arba karbonatus. Tirpios yra tik šarminių metalų ir amonio druskos. Sulfitai yra aktyvios medžiagos. Jie lengvai oksidinasi iki sulfatų ir redukuojasi iki ditionitų ir net iki sulfidų. Vandeninis amonio sulfito tirpalas jau nuo oro deguonies oksidinasi iki sulfato. Cinko dulkės sulfitus redukuoja iki ditionitų. Šildomi su anglimi arba metalais jie virsta sulfidais. Vandeniniai sulfitų tirpalai, veikiami siera, virsta tiosulfatais — $M^I_2S_2O_3$. Su dvivalenčių metalų ionais jie sudaro kompleksus.

Palaida sulfitinė rūgštis gali turėti šias struktūras:

Pirmoje formulėje formalus sieros valentingumas yra 4, o antroje 6. Neorganiniams sulfitams priskiriama pirmoji struktūra, o organiniai junginiai žinomi abiejų struktūrų:



Tai yra dialkilo (R alkilas) sulfitinės rūgšties esteriai ir alkilo sulforūgšties esteriai. Todėl galima manyti, kad sulfitinė rūgštis egzistuoja dviejose tautomerinėse formose.

Tiosulfatai. Sulfitų tirpalai virinami su smulkia siera virsta tiosulfatais:

$$M^{I}_2SO_3 + S = M^{I}_2S_2O_3.$$

Tiosulfatai pasidaro veikiant jodu sulfidų ir sulfitų tirpalų mišinius:

$$S^{--} + SO_3^{--} + J_2 = S_2O_3^{--} + 2J^-.$$

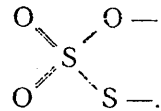
Pramonėje tiosulfatus gamina oksidindami polisulfidus oro deguoniu:

$$Na_2S_5 + {}^3/_2O_2 = Na_2S_2O_3 + 3S;$$
$$CaS_2 + {}^3/_2O_2 = CaS_2O_3.$$

Išskyrus švino, sidabro ir vienvalenčio talio tiosulfatą visos kitos druskos gerai tirpsta vandenyje. Tirpūs tiosulfatai gerai kristalinasi ir beveik visada su kristalizaciniu vandeniu. Sunkiųjų metalų tiosulfatai linkę sudaryti kompleksus, pvz. sidabro tiosulfatas su natrio druska sudaro kompleksinį, tirpų junginį — $Na[AgS_2O_3]$. Rūgštys skaido tiosulfatus išskirdamos sierą ir sieros dioksidą. Siera išsiskiria ne tuojau, nes, matyti, pirma pasidaro nepatvari tiorūgštis, kuriai skylant išsiskiria siera:

$$S_2O_3^{--} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O^3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S.$$

Nepaisant palaidos rūgšties nepatvarumo, daugelis tiosulfatų yra gana patvarūs net vandeniniuose tirpaluose. Yra žinomi tik normalūs tiosulfatai. Iš tiosulfatų savumų seka, kad jų struktūra yra tokia pat kaip sulfatų, tik vienas deguonies atomas yra pakeistas siera:

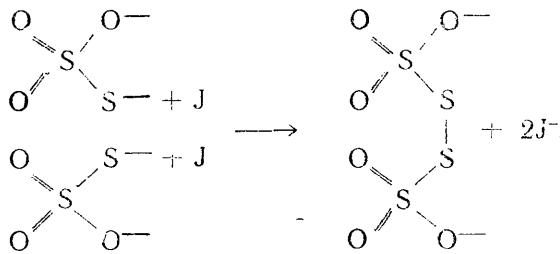


Politionatai. Leidžiant sieros vandenilį į sieros dioksido vandeninį tirpalą, pasidaro ir politioninių rūgščių. Politioninėmis rūgštimis vadinami junginiai, turintieji bendrą $H_2S_xO_6$ formulę, kurioje x reiškia 3, 4, 5 arba 6. Paminėtu būdu gaunamas tirpalas daugiausia esti tera- ir pentationinės rūgšties. Politioninių rūgščių pasidarymo chemizmas nėra dar tikrai žinomas, manoma, kad pradžioje pasidaro sieros monoksidas — SO ar sulfoksilinė rūgštis — H_2SO_2, kurie su sieros vandeniliu atpalaiduoja sierą arba su vandeniu pagamina tiorūgštį. Visa eilė tame tirpale vykstančių reakcijų galima išreikšti lygtimis:

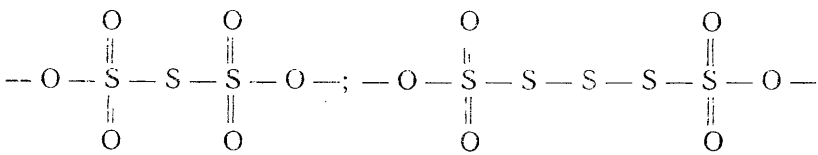
$$SO + H_2S = H_2O + 2S;$$
$$2SO + H_2O = H_2S_2O_3;$$
$$SO + 2H_2SO_3 = H_2S_3O_6 + H_2O;$$
$$H_2S_3O_6 + S = H_2S_4O_6;$$
$$H_2S_4O_6 + S = H_2S_5O_6;$$
$$SO + 2H_2S_2O_3 = H_2S_5O_6 + H_2O.$$

Tame tirpale (vadinamame Vakenrodo tirpalu) esti daug koloidinės sieros, kurią atskyrus galima gauti įvairių politionatų, bet ne palaidas politionines rūgštis. Šarminių metalų politionatai yra patvarūs. Tritionatai yra mažiausiai patvarūs. Ištirpintiems politionatams skylant, pasidaro sieros rūgšties, sulfitinės rūgšties ir palaidos sieros. Kiekvienam politionatui gauti yra žinomi atskiri būdai. Kalio tritionatas gaunamas veikiant sieros vandeniliu kalio tiosulfato tirpalą. Natrio tetrationatas — $Na_2S_4O_6$ gaunamas veikiant jodu natrio tiosulfatą ir t. t.

Politioninių rūgščių struktūra aiškėja iš jų pasidarymo, pvz. tetrationatas gaunamas reaguojant tiosulfatams su jodu:



Tais pat sumetimais tritionatui ir pentationatui tenka priskirti sekančias struktūras:



Imant formaliai, politionatuose yra du šešiavalenčiai ir vienas, du ar daugiau dvivalenčių sieros atomų.

Ditionatai. Seniau ditioninė rūgštis buvo laikoma gimininga politioninėms rūgštims, bet dabar yra nustatyta, kad ji su politioninėmis rūgštimis nieko bendro neturi. Ji yra greičiau tarpinis produktas tarp sulfitinės ir sieros rūgšties. Mangano ditionatas gaunamas veikiant sieros dioksidu vandenyje suspenduotą mangano dioksido hidratą:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6.$$

Čia vyksta ir kitos pašalinės reakcijos, pvz. pasidaro mangano sulfatas:

$$MnO_2 + SO_2 = MnSO_4.$$

Palaida ditioninė rūgštis gaunama veikiant ditionatus apskaičiuotu sieros rūgšties kiekiu, bet ji yra patvari tik vandeniniuose tirpaluose. Koncentruojama ji skyla į sieros rūgštį ir sieros dioksidą. Šildomi ditionatai panašiai skyla, pvz. kalio ditionatas skyla taip:

$$K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2.$$

Visi ditionatai gerai tirpsta vandenyje ir gerai kristalinasi. Ditioninei rūgščiai, lygiai kaip ir ditionatams, priskiriama ši struktūra:

$$HO \,.\, O_2S — SO_2 \,.\, OH.$$

Ditionitai gaunami elektrolitiškai redukuojant hidrosulfitus arba redukuojant cinku hidrosulfitų ir sieros vandenilio tirpalų mišinį:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O.$$

Natrio ditionitas kristalinasi su dviem molekulėm vandens. Toji jo forma yra nepatvari; jisai netenka vandens ir virsta patvaria bevandene druska. Jisai vartojamas kaip reduktorius ir kaip medžiaga, sugerianti deguonį. Dėl tos priežasties ditionitų tirpalai yra nepatvarūs. Net ir izoliuoti nuo oro jie skyla į tiosulfatus ir pirosulfitus:

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5.$$

Ditionitų struktūra nėra tiksliai žinoma.

Sulfoksilatai. Veikiant formaldehidu natrio ditionitą, gaunama dažymo pramonėje vartojama redukuojamoji medžiaga — rongalitas:

$$Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + H_2O = CH_2 \,.\, OH \,.\, SO_2Na + CH_2 \,.\, HO \,.\, SO_3Na.$$
(rongalitas)

Rongalitas yra palaidoje būsenoje nežinomos sulfoksilinės rūgšties derivatas. Tuo tarpu yra žinomas tik kobalto sulfoksilatas — $CoSO_2 \,.\, 3H_2O$. Tariamai sulfoksilinei rūgščiai priskiriama HO — S — OH struktūra.

SIEROS HALOGENIDAI

Sieros junginių su jodu nežinoma. Su kitais halogenais siera gamina įvairių junginių, pvz. S_2F_2, SF_2, SF_4, S_2F_{10}, SF_6, S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4 ir S_2Br_2. Yra žinomi ir oksihalogenidai, vadinamieji t i o n i l u ir s u l f u r i l u. Tionilu vadinamas radikalas SO^{--}, o sulfurilu — SO_2^{--}. Sieros fluoridai yra atsparūs vandeniui, o kitus halogenidus vanduo hidrolizina. Kai kurie sieros halogenidų savumų rodikliai duoti 43 lent.

Sieros heksafluoridas — SF_6 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra bespalvės ir bekvapės neaktingos dujos. Šildomas su vandeniu, su vandeniliu, lygiai kaip ir su deguoniu, jis nesikeičia. Su sieros vandeniliu aukštoje temperatūroje reaguoja taip:

$$SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S.$$

	Spalva	Lyg. sv.	Vir. temp.	Lyd. temp.
S_2F_2	besp.		—38°	—120,5°
S_2Cl_2	oranžiniai geltona	1,709 (0°)	137,1°	—76,5°
S_2Br_2	raud.	2,635 (20°)		—46°
SF_2	besp.		—35°	
SCl_2	raud.	1,622 (15°)	59°	
SF_4	besp.		—40°	—124°
SCl_4	gelsva			—30°
SF_6	besp.	1,88 (—50°)		—50°
S_2F_{10}	besp.	2,08 (0°)	29°	—92°
SOF_2	besp.		—30°	—110°
$SOCl_2$	besp.	1,677 (0°)	76°	
$SOBr_2$	raud. gelt.	2,61 (0°)		
SO_2F_2	besp.		—52°	—120°
SO_2Cl_2	besp.	1,708 (0°)	69,3°	
$SO_2 . OH . F$	besp.		162,6°	
$SO_2 . OH . Cl$	besp.	1,784 (0°)	152°	
$S_2O_5Cl_2$	besp.	1,874 (0°)	153°	

Sieros chloridas — S_2Cl_2 gaunamas leidžiant chlorą į sulydytą sierą. Tai yra oranžiniai geltonas, nemalonaus kvapo, drėgname ore rūkstąs skystis. Siera jame tirpsta, todėl jisai vartojamas kaip sieros tirpiklis vulkanizuojant kaučiuką. Be to, dažnai vartojamas gaminant chloridus, ypač CCl_4, nes lengvai atskelia chlorą. Vanduo jį pamažu skaido į sieros vandenilį, sieros dioksidą ir sierą. Jo savumai rodo jį turint S = SCl_2 struktūrą.

Sieros dichloridas — SCl_2. Leidžiant chlorą į sieros chloridą, pasidaro raudonos spalvos skystas dichloridas. Tai yra nepatvari medžiaga, nes lengvai atskyla chloras ir pasidaro sieros chloridas.

Sieros tetrachloridas — SCl_4 patvarus tik žemose temperatūrose. Jis gaunamas veikiant chloru sieros chloridą. Temperatūrai pakilus, jisai skyla į sieros dichloridą ir chlorą.

Tionilchloridas — $SOCl_2$ gaunamas iš sieros dioksido ir fosforo pentachlorido:

$$PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2.$$

Tai yra bespalvis, nemalonaus kvapo skystis, vir. temp. 78°. Aukštesnėje temperatūroje skyla į sieros dioksidą, dichloridą ir chlorą. Vanduo jį skaido taip:

$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl.$$

Jisai vartojamas organinėje chemijoje kaip chlorinanti priemonė.

Sulfurilchloridas — SO_2Cl_2 pasidaro reaguojant sieros dioksidui su chloru, veikiant šviesai arba katalizatoriams (aktyvuotos anglys arba kamfora). Tai yra bespalvis, nemalonaus kvapo skystis. Bestovėdamas jis atskelia chlorą ir nusidažo geltonai. Su vandeniu reaguoja taip:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Organinėje chemijoje jis vartojamas chlorinimui.

Chloro sulfono rūgštis — SO_2OHCl pasidaro jungiantis sieros trioksidui su chloro vandeniliu. Tai yra nemalonaus kvapo, ore rūkstąs skystis. Su vandeniu jis gamina sieros ir druskos rūgštis:

$$SO_2OHCl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.$$

Organinėje chemijoje jis vartojamas sulforūgštims arba jų chloridams gauti.

Iš analizės. Kokybinėje analizėje sieros junginių radimas labai priklauso nuo analizuojamos medžiagos ir tų junginių prigimties. Sulfidiniuose mineraluose surandama siera deginant mineralą, nes atsipalaiduoja aštraus kvapo sieros dioksidas. Aplamai, sieros junginių buvimas įrodomas pavertus sierą natrio sulfidu. Tuo tikslu analizuojama medžiaga lydoma su soda redukuojamoje liepsnoje. Sušlapinta sulydyta masė sidabro plokštelėje padaro **juodą** dėmę, atsirandančią nuo sidabro sulfido. Sieros vandenilis atpažįstamas iš jo biauraus kvapo ir iš spalvotų, sunkiųjų metalų sulfidų pasidarymo. Maži sieros vandenilio kiekiai surandami iš šviesaus Pb acetate įmirkyto

popierėlio pajuodavimo (PbS). Geras sulfidams reagentas yra nitroprusido natris, duodantis violetinį nusidažymą. Sulfitams ir tiosulfatams surasti naudojamas jodo tirpalas, kuris nuo jų nusispalvina. Sulfato ionai surandami ir kiekybiškai nustatomi nusodinus juos bario ionais. Netirpus bario sulfatas pasveriamas. Kiekybiškai nustatant sierą, ji visuomet oksidinama iki sieros rūgšties ir nusodinama bei pasveriama bario sulfato pavidalu.

4. SELENAS

XIX-jo šimtmečio pradžioje buvo pastebėta, kad sieros rūgšties fabrikų švininėse kamerose susirenka raudonos spalvos purvas, kuris kaitinamas užsidega ir degdamas skleidžia nemalonų kvapą. 1817 m. iš to purvo buvo išskirtas iki tol nežinomas elementas, pavadintas selenu.

Seleno savumai labai panašūs į kiek anksčiau atrasto elemento telurio savumus. Selenas sudaro apie $8 \cdot 10^{-5}$% žemės plutos. Jis yra nedideliais kiekiais įvairiuose mineraluose, ypač sulfiduose ($CuFeS_2$, FeS_2 ir kituose). Žinomi ir atskiri seleno mineralai, bet jie yra labai reti. Tai yra paprastai metalų selenidai, pvz. klaustalitas — PbSe, berzelianitas — Cu_2Se, krokezitas — $(Cu, Tl, Ag)_2 Se$ ir kiti. Nors Urale ir kitose vietose randami metalų sulfidai teturi mažai seleno priemaišų, bet jie vartojami selenui gauti.

Gavimas. Selenas gaunamas kaip pašalinis produktas sieros rūgšties ir vario valymo fabrikuose. Sieros rūgšties fabrikuose, degant sulfidams, pasidaręs SeO_2 redukuojamas sieros dioksidu iki palaido Se ir nusėda dujų kanaluose arba švininėse kamerose drauge su priemaišomis ($PbSO_4$) raudono purvo pavidalu. Elektrolitiškai rafinuojant varį, selenas drauge su Ag, Au ir kitomis priemaišomis patenka į anodo dumblą. Dumble esantis selenas oksidinamas HNO_3, $KClO_3$, karšta 50% H_2SO_4 lydant su Na_2CO_3 ir $NaNO_3$ mišiniu ir pan. Selenas patenka į tirpalą selenitinės ir seleno rūgščių pavidalu. Redukuojant tirpalus sieros dioksidu, gaunamas palaidas selenas. Selenas valomas destiliuojant arba pakartotinai oksidinant ir vėl redukuojant.

Iš švininių kamerų dumblo seleną galima ekstrahuoti lydant su KCN. Pasidaręs KCNSe suardomas druskos rūgštimi.

Savumai ir vartojimas. Selenas žinomas kelių modifikacijų, ir, aplamai, jo savumai ir molekulių didumas labai priklauso nuo

aplinkos. Seleno garai apie 900° temp. sudėti iš Se_6 ir Se_2 molekulių, žemiau 500° temp. atsiranda Se_8, o apie 1000° temp. esti ir vienatominių molekulių.

Seleno molekulių didumas tirpaluose priklauso nuo koncentracijos, temperatūros ir tirpiklio prigimties. Koncentruotuose metileno jodido tirpaluose esti Se_{10}, o CS_2 tirpaluose — Se_8 molekulės. Skiedžiant tirpalus, seleno molekulės smulkėja.

Patvariausia seleno modifikacija iki 217° temp. yra metalinis arba pilkasis selenas, gaunamas lėtai aušiant sulydytam selenui. Tai yra metalinio blizgesio romboedrai; lyd. temp. 217°, vir. temp. 688°, lyg. sv. 4,78. Metalinio seleno elektrinis laidumas priklauso nuo apšvietimo. Seleno laidumas šviesoje yra apie 1000 kartų didesnis negu tamsoje. Jis mažai tetirpsta CS_2. Jo garai yra raudoni.

Raudonasis selenas pasidaro kristalinantis selenui iš CS_2 tirpalo. Jis kristalinasi monokliniėn sistemon, tirpsta CS_2 (raudonas tirpalas), lyg. sv. 4,47, lyd. temp. 170—180°. 120° temp. jis ima virsti kristaliniu selenu.

Greitai aušinant seleno garus arba redukuojant SeO_2 sieros dioksidu, gaunamas raudonas, amorfinis selenas, kuris, šildomas iki 50° temp., tamsėja ir virsta panašia į stiklą mase. Amorfinis selenas kontakte su CS_2, C_2H_5OH, CCl_3H arba benzinu virsta kristaliniu, raudonuoju selenu.

Greitai aušinant sulydytą seleną, pvz. išpilant į šaltą vandenį, pasidaro į stiklą panaši, trapi, beveik juoda masė, kuri trinama virsta raudonais, į amorfinį seleną panašiais milteliais, lyg. sv. 4,28. Jis neleidžia elektros, tirpsta CS_2, o šildant virsta metaliniu selenu.

Kaitinamas ore selenas užsidega ir dega mėlyna liepsna. Vanduo seleno neveikia. Selenas tiesiai jungiasi su vandeniliu, halogenais ir daugeliu metalų, redukuoja sidabro ir aukso druskų tirpalus. Kaitinamas su metalų oksidais arba karbonatais jis duoda selenitų ir selenidų mišinius, o esant oksidintojams, gaunami selenatai. Amorfinis selenas tirpsta konc. H_2SO_4 pasidarant raudonam $(SeSO_3)_n$, bet tirpalą skiedžiant, išsiskiria selenas:

$$SeSO_3 + H_2O = Se + H_2SO_4.$$

Azoto rūgštis oksidina seleną iki selenitinės rūgšties. Selenas tirpsta konc. šarmų tirpaluose.

Palaidas selenas yra nenuodingas, bet H_2Se ir tirpūs selenitai bei selenatai yra stiprūs nuodai. Apsinuodijimo žymės yra tokios pat, kaip nuo arseno junginių.

Selenas vartojamas stiklo pramonėj geležies junginiais nudažytam stiklui nuspalvinti. Jis pritaikomas elektrotechnikoj dėl laidumo priklausomybės nuo apšvietimo. Selenas vartojamas signalizacijos įtaisams, fotometrams ir pan. gaminti. Medvilniniai audiniai, įmirkyti seleno junginiais, lygiai kaip ir kaučiuko dirbiniai, vulkanizuoti selenu, pasidaro iš dalies ugniai atsparūs. Seleno druskos vartojamos fotografijoje.

Seleno junginiai. Selenas savo junginiuose esti dvivalentis neigiamas ir ketur- bei šešiavalentis teigiamas. Tuo būdu selenas gamina tris junginių eiles: s e l e n i d u s, s e l e n i t u s ir s e l e n a t u s. Dauguma seleno junginių yra bespalviai ir panašūs į atitinkamus sieros junginius, bet ne tiek patvarūs.

Selenidai. Yra žinomi normalūs ir hidroselenidai ($M_2^{I}Se$ ir $M^{I}HSe$). Šarminių ir žemės šarminių metalų selenidai lengvai prijungia Se ir virsta poliselenidais $M^{I}_2Se_x$. Aplamai, selenidai yra panašūs į atitinkamus sulfidus, tik mažiau patvarūs. Selenidai gaunami tiesiai iš elementų arba leidžiant H_2Se į druskų tirpalus. Gryni šarminių metalų selenidai yra balti, bet paprastai nuo palaido seleno arba poliselenidų priemaišų jie yra ružavi. Jie greitai oksidinasi ore ir išskiria seleną; vanduo juos hidrolizina. Mg ir Al selenidai yra rusvos, ore nepatvarios medžiagos.

Seleno vandenilis — H_2Se pasidaro tiesiai iš elementų:

$$H_2 + Se = H_2Se + 25\ kkal.$$

Reakcija prasideda 250° temperatūroj, 570° temperatūroj gaunama didžiausia H_2Se išeitis (apie 49%). H_2Se dažniau gaunamas hidrolizinant arba veikiant rūgštimi selenidus:

$$Al_2Se_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2Se;$$
$$FeSe + 2HCl = FeCl_2 + H_2Se.$$

Tai yra bespalvės, nemalonaus kvapo (panašios į H_2S) dujos; vir. temp. — 42°, lyd. temp. — 64°. Viename vandens tūryje 4°

temp. tirpsta 3,77, o 22° temp. — 2,7 tūriai H_2Se. H_2Se vandeninis tirpalas yra stipresnė rūgštis už H_2S.

$$H_2Se \rightleftarrows H^+ + HS^-; \quad K_1 = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Sausas H_2Se kambario temperatūroje su deguoniu nereaguoja, bet drėgnas deguonis jį oksidina. H_2Se dega melsva liepsna:

$$2H_2Se + O_2 = 2H_2O + 2Se \text{ (oro nepritekliuje)};$$
$$2H_2Se + 3O_2 = 2H_2O + 2SeO_2 \text{ (oro pertekliuje)}.$$

H_2Se yra stipresnis reduktorius už H_2S; jis lengvai reaguoja su SeO_2 arba SO_2:

$$2H_2Se + SeO_2 = 3Se + 2H_2O.$$

H_2Se gamina hidro- ir normalius selenidus.

Seleno dioksidas — SeO_2 pasidaro degant selenui ore. Tą reakciją labai pagreitina azoto oksidai. SeO_2 yra bespalvė, kristalinė medžiaga. Kaitinamas SeO_2 sublimuojasi, o po spaudimu lydosi 340° temp. Sulydytas SeO_2 yra tamsiai oranžinis, o jo garai — geltonai žali, turi nemalonų, pūvančių ridikų kvapą, tirpsta vandenyje duodamas selenitinę rūgštį. SeO_2 yra nesotus junginys, jisai gamina prijungimo produktus, pvz. $SeO_2 \cdot 2HCl$.

Selenitinė rūgštis — H_2SeO_3 pasidaro tirpstant SeO_2 vandenyje arba veikiant Se prask. HNO_3:

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

Garinant tirpalą, išsiskiria bespalvės, heksagonalinės H_2SeO_3 prizmės. H_2SeO_3 dažnai turi rausvą atspalvį nuo palaido seleno (redukcija). Drėgname ore H_2SeO_3 yra higroskopinis, o sausame ore atskelia vandenį; kaitinamas skyla į SeO_2 ir H_2O. Tai yra silpna dvivandenilė rūgštis ($K_1 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 0{,}9 \cdot 10^{-8}$). H_2SeO_3 yra oksidintojas (priešingai H_2SO_3), todėl su SO_2 išskiria palaidą Se. Stiprūs oksidintojai oksidina ją iki seleno rūgšties.

Selenitai pasidaro neutralinant šarmais selenitinę rūgštį. Savo tirpumu ir kitais savumais jie yra panašūs į atitinkamus sulfitus.

Seleno rūgštis H_2SeO_4 pasidaro oksidinant seleną chloro vandeniu:

$$Se + 3Cl_2 + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HCl.$$

Chloro vanduo oksidina ir selenitinę rūgštį, tačiau nusistato pusiausvyra, nes HCl redukuoja seleno rūgštį:

$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SeO_4 + 2HCl.$$

Gryna seleno rūgštis gaunama veikiant sieros rūgštimi Pb arba Ba selenatus:

$$BaSeO_4 + H_2SO_4 = H_2SeO_4 + BaSO_4.$$

Garinant seleno rūgšties tirpalą atvirame ore, vyksta skilimas:

$$H_2SeO_4 = H_2O + SeO_2 + {}^1/_2O_2.$$

Garinant tirpalą sumažintame spaudime, gaunami bevandeniai H_2SeO_4 heksagonaliniai kristalai, lyd. temp. 57°. H_2SeO_4 godžiai prijungia vandenį pasidarant hidratams: $H_2SeO_4 . H_2O$ (lyd. temp. 26°) ir $H_2SeO_4 . 4H_2O$ (lyd. temp. — 57,7°). Seleno rūgštis ir iš organinių medžiagų atskelia H_2O (panašiai kaip H_2SO_4). Kaitinama virš 260° temp. H_2SeO_4 atskelia deguonį ir redukuojasi iki H_2SeO_3. Seleno rūgštis yra stiprus oksidintojas; ji lengvai tirpina metalus, net Au ir redukuojasi iki H_2SeO_3. Ją redukuoja net S, Se, H_2S, HCl, bet ne SO_2.

Selenatai pasidaro lydant Se, SeO_2 arba selenidus su KNO_3 arba Na_2O_2. Jie gaunami oksidinant chloru šarminius selenitų tirpalus:

$$Na_2SeO_3 + H_2O + Cl_2 = Na_2SeO_4 + 2HCl.$$

Selenatai visais savumais labai panašūs į sulfatus, tik mažiau patvarūs, nes kaitinami atskelia deguonį. Jie, kaip ir sulfatai, duoda dvigubas alūnų tipo druskas.

Seleno fluoridai pasidaro tiesiai iš elementų. SeF_4 yra ore rūkstąs, stiklą ėdantis, bespalvis skystis. Vanduo lengvai jį hidrolizina:

$$SeF_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HF.$$

SeF_6 pasidaro reaguojant elementams — 78° temp. Tai yra bespalvės, stiklo neėdančios dujos, vir. temp. — 34,5°, lyd. temp. — 39°.

Seleno tetrachloridas — $SeCl_4$ yra gaunamas tiesiai iš elementų. Tai yra bespalvė, kristalinė medžiaga. Jis prijungia HCl arba metalų chloridus ir duoda kompleksinę rūgštį H_2SeCl_6 arba atitinkamas druskas, pvz. Na_2SeCl_6. Reaguodamas su SeO_2 jis duoda selenilo chloridą:

$$SeCl_4 + SeO_2 = 2SeOCl_2.$$

Seleno tetrabromidas — $SeBr_4$ yra labai panašus į $SeCl_4$; tik jo spalva geltona.

Iš analizės. Keturvalenčio seleno junginių būdingas savumas yra redukuotis iki palaido Se (nuo SO_2, $FeSO_4$, $SnCl_2$ ir kitų reduktorių). Šešiavalenčio Se junginiai redukuojasi žymiai sunkiau (SO_2 neredukuoja). Kokybiškai seleno junginiai identifikuojami iš palaido, raudono seleno pasidarymo.

Gravimetriškai selenas nustatomas, pasveriant redukuotą, palaidą seleną, volumetriškai — tiosulfatu nutitruojant SeO_2 išskirtą jodą:

$$SeO_2 + 4HJ = 2H_2O + Se + 4J.$$

Kolorimetriškai nustatomas koloidinis selenas.

5. TELURIS

Tiriant įvairius sulfidinius mineralus, dažnai buvo randama metalinės išvaizdos, bet ne metalinių savumų keista medžiaga, pavadinta „aurum paradoksum" arba „metallum problematum". 1782 m. buvo kilusi mintis, kad toji medžiaga yra koks tai nežinomas naujas metalas. 1798 m. buvo įsitikinta, kad tai yra naujas elementas, kuris ir pavadintas teluriu. Tuojau buvo pastebėtas telurio panašumas į sierą.

Teluris sudaro apie 10^{-6}% žemės plutos. Jo maži kiekiai drauge su selenu randami daugelyje sulfidų. Paties telurio mineralai, pvz. altaitas — PbTe arba gezitas — Ag_2Te yra labai reti.

Gavimas. Teluris gaunamas drauge su selenu sieros rūgšties ir vario valymo fabrikuose iš įvairių atmatų. Teluris nuo seleno atskiriamas sieros rūgštimi. Veikiant H_2SO_4 teluritus ir selenitus, selenitinė rūgštis lieka tirpale, o TeO_2 išsiskiria:

$$Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + TeO_2 + H_2O.$$

Savumai ir vartojimas. Teluris yra balta, kristalinė medžiaga; lyg. sv. 6,27, lyd. temp. 452°, vir. temp. apie 1400°. Telurio hek-

sagonalinės sistemos kristalai yra izomorfiniai su seleno kristalais. Telurio garai yra geltonos spalvos dviatominės dujos. 1800° temperatūroj Te_2 pradeda disocijuoti atomais. Telurio elektrinis laidumas yra nežymus, nuo šviesos jis didėja, bet ne tiek kaip seleno.

Redukuojant telurio rūgštis SO_2 ar kitais reduktoriais, gaunami tamsiai rudi telurio milteliai (lyg. sv. 6,015), kurie šildomi virsta paprastuoju teluriu. Kambario temperatūroje teluris nereaguoja su deguoniu, bet kaitinamas ore sudega melsvai žalia liepsna iki TeO_2. Kambario temperatūroj jis reaguoja su F_2 ir Cl_2. Su vandeniliu jis tiesiai nesijungia. Kaitinamas su metalais, duoda teluridus. Tirpsta tik oksidinamose rūgštyse, duodamas raudonus tirpalus. Karšti šarmų tirpalai taip pat tirpina telurį.

Telurio junginiai yra mažiau nuodingi negu seleno. Teluris dedamas į šviną (vietoj Sb), norint padidinti jo kietumą. Telurio junginiai vartojami fotografijoj, radiotechnikoj ir mikrobams dažyti.

Telurio junginiai. Teluris gamina tris junginių eiles, būtent: teluridus (Te^{--}), teluritus (Te^{4+}) ir teluratus (Te^{6+}). Telurio junginiai yra panašūs į atitinkamus seleno ir iš dalies sieros junginius.

Teluridai gaunami tiesiai iš elementų arba redukuojant teluritus. Šarminių ir žemės šarminių metalų teluridai yra bespalvės, tirpios medžiagos. Ore jie greitai nusidažo raudona spalva nuo pasidariusių politeluridų. Kitų metalų teluridai yra tamsios netirpios medžiagos.

Telurio vandenilis — H_2Te gaunamas skaidant teluridus vandeniu arba druskos rūgštimi:

$$Al_2Te_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2Te;$$
$$MgTe + 2HCl = MgCl_2 + H_2Te.$$

H_2Te pasidaro elektrolizinant pusiau praskiestą H_2SO_4, paimant telurį katodu.

H_2Te yra bespalvės, savotiško kvapo, nepatvarios dujos. Paprastai telurio vandenilis yra skilimo produktų nudažytas gels-

va spalva. Šaldomas lengvai skystėja į žalsvai geltoną skystį, kuris — 54° temperatūroj sustingsta į geltonus kristalus. H_2Te skyla ir tamsoje:

$$H_2Te = H_2 + Te + 35\ kkal.$$

Jisai tirpsta vandenyje, ir tirpale, veikiant oro deguoniui, virsta TeO_2. H_2Te tirpalas yra vidutinio stiprumo rūgštis ir stiprus reduktorius.

Telurio dioksidas — TeO_2 pasidaro degant teluriui ore. Oksidintojai taip pat oksidina palaidą telurį iki TeO_2. Tai yra bespalviai kristalai. Šildomas TeO_2 pagelsta ir lydosi į geltoną skystį, lyg. sv. 5,8. Jis mažai tetirpsta vandenyje (1 : 150 000) ir yra amfoterinis, nes tirpsta šarmuose, duodamas teluritus ir stipriose konc. rūgštyse, duodamas bazines druskas, pvz. $Te_2O_3 . OH . NO_3$ arba $2TeO_2 . SO_3$ ir pan.

Teluritinė rūgštis — H_2TeO_3 pasidaro rūgštinant telurito tirpalus. Tai yra amfoterinė, mažai tirpi, nepastovios sudėties medžiaga. Jos sudėtį reikėtų reikšti $TeO_2 . nH_2O$ formule.

Teluritai pasidaro neutralinant telurio rūgštį šarmais arba nusodinant netirpius teluritus. Jų sudėtį reikia reikšti $M_2^IO . nTeO_2$ formule (n = 1, 2, 4 arba 6). Šarminių metalų teluritai yra bespalvės, tirpios medžiagos. Kitų metalų teluritai mažai tetirpsta vandenyje. Teluritai, kaip ir kiti 4-valenčio telurio junginiai, lengvai redukuojami iki palaido telurio ($FeSO_4$ jų neredukuoja).

Telurio trioksidas — TeO_3 pasidaro šildant telurio rūgštį iki 300° temp. Tai yra kristalinė, oranžiniai geltonos spalvos medžiaga. Jis netirpsta vandenyje, silpnose rūgštyse ir šarmuose, bet tirpsta konc. KOH tirpale virsdamas kalio teluratu. Kaitinamas skyla:

$$2TeO_3 = 2TeO_2 + O_2.$$

Telurio rūgštys gaunamos oksidinant telurį stipriais oksidintojais, pvz. HNO_3 ir CrO_3 mišiniu. Garinant tirpalą neaukštoj temperatūroj, išsikristalina bespalvė telurio ortorūgštis — H_6TeO_6. Tos rūgšties visi vandeniliai yra pakeičiami metalais (Ag_6TeO_6, $Hg_3^{II}TeO_6$ ir t. t.). Ortorūgštis gerai tirpsta vandenyje (0° —

25,7%, 100° — 60,8%), bet yra nehigroskopinė, silpna rūgštis. Žemiau 10° temp. išsikristalina rūgšties hidratas — $H_6TeO_6 . 4H_2O$. Šildant ortorūgštį, gaunami smulkūs metarūgšties — H_2TeO_4 milteliai.

Šildant persotintus telurio rūgšties tirpalus arba lydant jos kristalus, pasidaro izopolirūgštis. Tai yra tirštas, vandenyje tirpus skystis, vidutinio stiprumo rūgštis. Jos šarminių metalų druskos mažai tetirpsta vandenyje.

Vidutinio stiprumo ir stiprūs reduktoriai redukuoja telurio rūgštį iki palaido telurio. Druskos rūgštis redukuoja ją iki teluritinės rūgšties. Kaitinamos telurio rūgštys atskelia H_2O ir O_2 ir virsta TeO_2.

Teluratai gaunami oksidinant teluritus. Šarminių metalų teluratai gerai tirpsta vandenyje; žemės šarminių metalų druskos mažai tetirpsta, o sunkiųjų metalų — visai netirpsta. Teluratai negamina dvigubų druskų (alūnų tipo); tuo jie skiriasi nuo selenatų.

Telurio halogenidai pasidaro tiesiai iš elementų.

TeF_4 — kietas besp.
TeF_6 — dujos „ ,
$TeCl_2$ — kietas, juodai žalias,
$TeHCl_4$ — kietas besp.,
$TeBr_2$ — kietas, žalias,
$TeBr_4$ — krist., raud. gelt.,
TeJ_4 — krist., juodas.

Yra žinomos telurio kompleksinės halogenų rūgštys, pvz. $HTeCl_5$, $HTeBr_5$ ir $HTeJ_5$. Jos kristalinasi su vandeniu. Taip pat žinomos ir kompleksinės druskos bendrų $M_2^ITeCl_6$, $M_2^ITeBr_6$ ir $M_2^ITeJ_6$ formulių.

Iš analizės. Telurio junginiams yra būdingas palinkimas redukuotis iki palaido, juodo telurio. Kai kurių reduktorių skirtingas veikimas į Se ir Te junginius įgalina tuos elementus atskirti vieną nuo kito, pvz. SO_2 neredukuoja telurio junginių konc. druskos rūgštyje. Teluris, tirpdamas konc. H_2SO_4, nudažo tirpalą raudonai, o Se — žaliai, tuo pasinaudojama juos identifikuojant.

Svorio būdu nustatant telurį, jo junginiai redukuojami iki palaido elemento, kuris ir pasveriamas. Teluritinė rūgštis nustatoma tūrio būdu, titruojant ją permanganatu iki telurio rūgšties.

6. POLONIS

Pereitojo šimtm. pabaigoje buvo pastebėtas perdidelis kai kurių urano preparatų radioaktingumas. To pasekoje M. Kiuri (1898 m.) atrado naują radioaktingą elementą, kuris buvo pavadintas poloniu. Polonis yra daug sykių radioaktingesnis už radį, todėl ir jo puslaikis yra, palyginti, trumpas — tik 140 dienų. Gramas radžio yra pusiausvyroje su 0,00002 g polonio. Tuo būdu polonio kiekis urano mineraluose yra 5 000 sykių mažesnis negu radžio. 0,04 g polonio yra apytikriai 1 000-je tonų U_3O_8. Polonis išskiriamas iš urano minerālų atmatų, gaunant radį.

Polonis panašus į bismutą ir iš dalies į telurį. Polonio sulfidas yra mažiau tirpus negu bismuto. Todėl frakciniai nusodinant Bi ir Po sulfidus, sukoncentruojamas polonis. Kartais polonis išskiriamas elektrolitiškai ant auksinio katodo.

Polonio druskos lengvai hidrolizinasi, o pasidaręs hidroksidas sudaro koloidinius tirpalus. Polonis sudaro savotišką elementarinę gardelę, todėl jis sunkiai gamina mišrius kristalus su kitais elementais.

7. CHROMAS

Chromas turi didelę trauką į deguonį, todėl ilgai nesisekė redukuoti jo oksidus iki palaido metalo. Tik 1797 m., redukuojant chromo oksidą anglimi, buvo gautas palaidas chromas. Pereito šimtmečio pabaigoje, atradus aliumotermiją, chromas pradėtas gaminti didesniais kiekiais.

Svarbiausias gamtoje randamas chromo mineralas yra geležies chromitas — $FeO \cdot Cr_2O_3$. Jo dideli kiekiai randami Urale, Šiaur. Amerikoje, Graikijoje, Mažojoje Azijoje, Skandinavuose, Vengrijoje ir daug kur kitur. Techniškos reikšmės taip pat turi Urale ir Brazilijoj randamas švino chromatas — $PbCrO_4$. Kartais chromas pakeičia aliuminį jo mineraluose, pvz. chromo turmalinas, chromo granatas ir kiti. Natūralus smaragdas yra tamsiai žalias berilas, kuriame aliuminį yra pakeitęs chromas.

Gavimas. Chromas gaunamas iš geležies chromito. Redukuojant chromitą anglimi (elektriškoje krosnyje), gaunamas geležies ir chromo lydinys „ferochromas“. Grynas chromas gaunamas redukuojant aliuminiu chromo oksidą, gaunamą iš geležies chromito. Tuo tikslu, geležies chromito ir natrio hidroksido arba sodos mišinys kaitinamas krosnyje. Liepsnos deguonis oksidina

chromą iki chromato. Veikiant ištirpintą chromatą rūgštimi, gaunamas dichromatas; redukuojant jį anglimi, piuvenomis arba krakmolu, gaunamas grynas chromo oksidas:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO.$$

Chromo oksidas sumaišomas su aliuminio milteliais, kuriuos padegus, aliuminis redukuoja chromą:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 109\ kkal.$$

Šiuo būdu gaunamas chromas gali konkuruoti su kitais chromo gavimo būdais dar ir todėl, kad aukštoje temperatūroje gaunamas aliuminio oksidas arba dirbtinis korundas vartojamas šlifavimo reikalams. Tatai atpigina gaunamą chromą.

Savumai. Chromas yra baltas, kietas, trapus metalas; lyg. sv. 7,2, lyd. temp. apie 1700°, vir. temp. apie 2200°. Kambario temperatūroje chromas yra neaktingas, jisai nesioksidina. Įkaitintas deguonyje, dega berdamas kibirkštis; panašiai jis elgiasi kaitinamas su kalio chloratu arba su salietra. Aukštoje temperatūroje jis jungiasi su halogenais, siera, anglimi, siliciu, azotu, boru ir kai kuriais metalais. Anglingas chromas yra dar kietesnis ir žymiai atsparesnis negu grynas. Druskos ir sieros rūgštyse Cr tirpsta. Azoto rūgštis bei jos mišinys su druskos rūgštimi kambario temp. su chromu nereaguoja; šildant reakcija vyksta; nustojus šildyti — reakcija vėl sustoja. Tatai aiškinama chromo virtimu p a s y v i u. Pasyvumo reiškiniai pasitaiko ir kituose metaluose.

Azoto rūgštis paverčia chromą pasyviu. Palaikius chromą azoto rūgštyje, jis nebetirpsta nei druskos, nei sieros rūgštyse. Tose rūgštyse ilgai virinamas chromas vėl pradeda iš lėto tirpti — virsta aktyviu. Kartais jis staiga virsta aktyviu ir staiga pradeda smarkiai reaguoti, bet įdėtas į azoto rūgštį vėl tampa pasyviu ir t. t.

Aktyvioj būsenoj chromas turi didelį palinkimą virsti chromo jonu, jo normalinis potencialas Cr/Cr^{--} yra — 0,56 V, t. y. tarp cinko ir geležies; todėl jis ir išstumia vandenilį iš druskos ir sieros rūgščių. Pasyvaus chromo normalinis potencialas yra mažesnis net už aukso ir platinos potencialus. Chromas virsta

pasyviu ne tik nuo azoto rūgšties, bet ir nuo kitų stiprių oksidintojų. Net oro deguonis šiek tiek pasyvina chromą; todėl gauti visiškai aktyvų chromą nelengva. Chromą aktyvuojamai veikia vandenilį atpalaiduojančios rūgštys, pvz. druskos rūgštis. Geriausiai aktyvina chromą elektrolitiškai jo paviršiuje išsiskiriantis vandenilis (Cr katodas). Dėl tos priežasties elektrolitiškai gaunamas chromas yra aktyvus. Pasyvaus ir aktyvaus chromo skirtumai iškyla aikštėn tirpinant anodiškai. Aktyvus chromas anodiškai tirpdamas virsta Cr^{+++}, o pasyvus — CrO_4^{--}, t. y. aktyvus virsta žemiausio, o pasyvus aukščiausio chromo valentingumo junginiu. Chromo, lygiai kaip ir kitų metalų, pvz. geležies ir nikelio, pasyvumas aiškinamas įvairiai. Tačiau tie aiškinimai ir sukurtos teorijos nepakankamai pilnai nušviečia žinomus pasyvumo reiškinius.

Vartojimas. Daugiausia chromo suvartojama specialaus plieno gamyboje. Chromo plienas turi daug gerų savumų, todėl iš jo daroma įvairūs įrankiai ir mašinų detalės. Anglis blogai atsiliepia chromo plieno savumams, todėl anglimi redukuotas chromas plienui gaminti netinka, nes jame visada esti anglies. Plienui gaminti imamas aliumotermiškai gautas chromas, nes jame nėra anglies. Chromas dedamas ne tik į geležies, bet ir į kitų metalų lydinius, norint padaryti juos kietesnius.

Labai svarbus yra geležies, chromo ir nikelio lydinys, vadinamasis chromnikelis arba nichromas, vartojamas elektrinių aparatų ir kaitintuvų įvijoms daryti.

Chromas yra kietas ir ore patvarus metalas, todėl juo chromuojami instrumentai ir aparatų dalys. Chromavimas pamažu išstumia nikeliavimą, nes chromas yra atsparesnis atmosferos poveikiui. Elektrolitiškai chromuojant, elektrolitu imama trivalenčio chromo sulfatas ir chromo rūgšties tirpalas.

Junginių pavidalu chromas yra plačiau vartojamas negu palaidas. Trivalenčio chromo druskos vartojamos dažymo pramonėje kaip kandikai ir odų pramonėje vietoje organinių odoms išdirbti medžiagų. Dvivalenčio chromo druskos vartojamos kaip reduktoriai, o chromatai ir dichromatai — kaip stiprūs oksidintojai, ypač anilino dažų gamyboje. Nušviestas želatinos sluoks-

nis, paveiktas chromatu, pasidaro netirpus vandenyje. Todėl chromatai vartojami kai kuriose fotografijos šakose. Netirpūs chromo junginiai vartojami kaip dažai, pvz. chromo gelta (švino chromatas), chromo rauda (bazinis švino chromatas), chromo žalumas (Cr_2O_3), cinko gelta ($3ZnCrO_4 . K_2Cr_2O_7$) ir kiti. Chromo dažai yra gražūs ir patvarūs, bet dėl savo nuodingumo ne visur tevartojami.

Chromo lydiniai. Chromas yra izomorfinis su Ni ir Co, nors ir su jais gamina eutektinius lydinius. Cr nesilydo su Zn, Cd, Bi, Sn ir tuo primena aliuminį. Jau minėtas chromo lydinys „chromnikelis" (20% Cr, apie 80% Ni ir truputis Fe) turi didžiulės techninės reikšmės. Kaitinamas jisai nesioksidina, turi didelę elektrinę varžą ir lydosi tik virš 1300° temp.

Chromo lydiniai su geležimi (Cr — 10—18%, Ni 5—8% ir Fe apie 80%), vadinami nerūdijančiu plienu, nerūdija ir yra atsparūs rūgštims. Chromas ir volframas yra svarbiausios volframo plieno sudedamosios dalys. Tasai plienas net raudonai įkaitęs lieka kietas ir todėl plačiai vartojamas metalų peiliams, kaltams ir grąžtams gaminti.

Chromo junginiai. Chromas junginiuose esti dvi-, tri- ir šešiavalentis. Kitokio chromo valentingumo junginiai yra reti. Patvariausi junginiai yra tri- ir šešiavalenčio chromo. Dvivalenčio chromo junginiai yra stiprūs reduktoriai ir todėl nepatvarūs.

Chromas tirpdamas rūgštyse virsta dvivalenčiu ionu:

$$Cr + 2H^+ = Cr^{++} + H_2.$$

Oro deguonis lengvai oksidina dvivalentį chromą, todėl, chromui tirpstant rūgštyse, paprastai pasidaro trivalenčio chromo druskos. Net ir be oro deguonies gali vykti tokia reakcija:

$$Cr^{++} + H^+ = Cr^{+++} + \tfrac{1}{2}H_2.$$

$Cr^{++} \rightleftarrows Cr^{+++}$ pusiausvyra priklauso nuo temperatūros, vandenilio ionų koncentracijos ir nuo esančių anionų prigimties. Paprastai pusiausvyra yra smarkiai pasistūmusi dešinėn, todėl, tirpinant chromą rūgštyse, niekada negaunama grynos dvivalenčio chromo druskos. Grynos druskos gaunamos redukuojant cinku trivalen-

čio chromo junginius, bet tik atsipalaiduojant daugeliui vandenilio. Bevandeniai Cr(II) chloridai ir bromidai gaunami reaguojant chromui su sausu chloro ar bromo vandeniliu. Stiprių rūgščių bevandenės ir su vandeniu silpnų rūgščių Cr(II) druskos yra spalvotos. Stiprių rūgščių druskų tirpalai yra mėlynos spalvos. Dvivalenčio chromo ionas cheminiu atžvilgiu yra labai panašus dvivalentės geležies ionui; čia yra tas skirtumas, kad chromas yra stipresnis reduktorius. Patvariausia Cr^{++} druska yra jo oksalatas.

Šešiavalenčio chromo junginiai lengvai redukuojami net tokių medžiagų kaip alkoholis, sieros ir jodo vandenilis iki Cr(III). Aukštoje temperatūroje Cr(VI) junginiai skyla atpalaiduodami deguonį. Trivalentis chromas linkęs sudaryti patvarius kompleksus. Chromo (III) ionai esti hidratuoti ir tirpale yra heksakvo pavidalu — $Cr(OH_2)_6^{+++}$. Tasai ionas yra violetinės spalvos. Chromo (III) iono savumai yra labai panašūs į aliuminio iono savumus, pvz. alūnuose jie labai lengvai vienas kitą pakeičia. Vandenyje netirpūs chromo junginiai taip pat yra spalvoti. Trivalenčio chromo druskos linkusios hidrolizintis. Metalų chromitai yra mažiau patvarūs negu atitinkami aliuminatai. Egzistuojanti tirpaluose chromo rūgštis — H_2CrO_4 lengvai kondensuojasi į di- ($H_2Cr_2O_7$), tri- ($H_2Cr_3O_{10}$) ir tetrachromo rūgštį — $H_2Cr_4O_{13}$. Monochromatai ir dichromatai nesusidurdami su reduktoriais yra patvarūs. Reduktorių atžvilgiu, ypač rūgščiame tirpale, jie yra stiprūs oksidintojai. Oksidindami jie virsta trivalenčio chromo junginiais. CrO_4^{--} yra geltonas, o kondensuoti chromatai yra oranžinės arba raudonos spalvos.

Be paprastų oksidų, chromas gamina ir mišrius oksidus — Cr_5O_9 ir CrO_2. Mišrius oksidus galima vaizduotis taip:

$$Cr_5O_9 = CrO_3 . 2Cr_2O_3; \; CrO_2 \text{ arba } Cr_3O_6 = Cr_2O_3 . CrO_3.$$

Iš penkiavalenčio chromo junginių paminėtini $CrOCl_5^{--}$ tipo junginiai. Į žinomas chromo perrūgštes reikia žiūrėti kaip į vandenilio peroksido derivatus.

Chromo oksidas — CrO pasidaro oksidinantis ore chromo amalgamai. Tai yra nepatvarus junginys.

Chromo (II) hidroksidas — $Cr(OH)_2$ pasidaro dedant šarmų į chromo dichlorido tirpalą. Tai yra rudai geltona, nepatvari medžiaga. Ore jis tuojau oksidinasi; kaitinamas skyla:

$$2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2.$$

Chromo (III) oksidas — Cr_2O_3 yra vandenyje netirpūs, žali milteliai. Jisai gaunamas aukštoje temperatūroje redukuojant chromatus siera arba anglimi:

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4.$$

Vartojamas kaip žalias aliejinis dažas ir kaip žaliava chromui gauti. Juo dažomas stiklas, porcelianas ir t. t.

Chromo (III) hidroksidas — $Cr_2O_3 . nH_2O$. Trivalenčio chromo druskos, veikiamos hidroksilo ionais, virsta melsvu nepastovios sudėties, netirpiu hidroksidu, turinčiu gelio savumų. Jisai lengvai sudaro koloidinius tirpalus, ypač peptizuojant chromo chloridu. Jisai, kaip ir kiti geliai, labai adsorbuoja druskas. Tirpdamas rūgštyse gamina atitinkamas chromo druskas, o tirpdamas šarmuose — chromitus. Iš to seka, kad chromo (lygiai kaip ir aliuminio) hidroksidas yra amfoterinis.

Chromitai. Chromo (III) oksidą lydant su dvivalenčių metalų oksidais, gaunami natūraliems špineliams giminingi $M^{II}(CrO_2)_2$ formulės junginiai. Gamtoje randamas mineralas chromitas — $FeO . Cr_2O_3$ yra taip pat to tipo junginys.

Chromo (VI) oksidas — CrO_3 yra raudonos spalvos, vandenyje tirpūs kristalai, gaunami maišant vandeninius chromatų arba dichromatų tirpalus su sieros rūgštimi:

$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 = CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Chromo trioksidas, tirpdamas vandenyje, virsta tik tirpaluose žinoma, nepatvaria chromo ir dichromo rūgštimi. Tų rūgščių tirpaluose nusistato pusiausvyra:

$$2H_2CrO_4 \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Tirpalą skiedžiant, pusiausvyra stumiasi kairėn.

CrO_3 yra energingas oksidintojas. Kai kurios organinės medžiagos, kaip alkoholis, nuo jo net užsidega. Preparatyvinėje chemijoj jisai vartojamas kaip oksidintojas, o medicinoj — kraujuojančių žaizdų kraujoplūdžiui sulaikyti.

Chromatai. Nors chromo rūgštis — H_2CrO_4 yra nepatvari ir žinoma tik vandens tirpaluose, bet jos druskos — chromatai — yra patvarūs, gerai žinomi ir plačiai vartojami junginiai. CrO_4^{--} yra geltonos spalvos, todėl visi bespalvių kationų chromatai yra taip pat geltoni. Parūgštinus geltonus chromatų tirpalus, jie virsta oranžiniais dichromatais:

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ = Cr_2O_7^{--} + H_2O.$$

Trichromatai ir tetrachromatai yra dar tamsesnės spalvos: trichromatai $M_2^ICr_3O_{10}$ raudoni, tetrachromatai — $M_2^ICr_4O_{13}$ — rudai raudoni. Polichromatai gaunami dedant CrO_3 į stipriai parūgštintus chromatų tirpalus.

Šarminių metalų chromatai gerai tirpsta vandenyje. Žemės šarminių metalų chromatai mažai tetirpsta. Sunkiųjų metalų chromatai daugumoje tirpsta, netirpios yra tik bismuto, švino, sidabro ir gyvsidabrio druskos. Dichromatai yra tirpūs, netirpsta tik sidabro druska — $Ag_2Cr_2O_7$. Svarbesnių chromatų ir dichromatų tirpumas atrodo taip (bevandenė druska/100 g vandens):

	Kalis	Natris	Magnis	Kalcis	Stroncis	Baris
Chromatas	62,9	76,6	72	2,3	0,123	0,00035
Dichromatas	12,7	180	—	lengvai tirpsta		
	20°	20°	18°	19°	15°	18°

Pridėjus į dichromatų tirpalus metalų ionų, gaminančių netirpų chromatą, pasidaro netirpus chromatas, nes tirpale chromato ir dichromato ionai esti pusiausvyroje:

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O.$$

Dichromatų tirpalai turi rūgščią, o chromatų — šarminę reakciją.

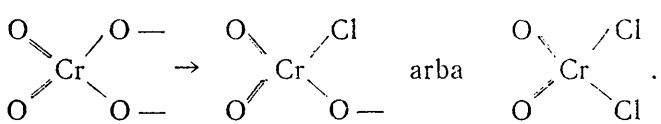
Chromatai ir dichromatai yra labai plačiai vartojamos medžiagos. Daugelio organinių ir sprogstamų medžiagų gamyboje jie vartojami kaip oksidintojai. Vaškų ir aliejų pramonėje jie vartojami balinimui. Laboratoriniams indams valyti vartojamas dichromatų tirpalas pusiau praskiestoje sieros rūgštyje. Čia dichromatas veikia kaip riebalų ir įvairių dulkių oksidintojas. Redukuojami chromatai ir dichromatai virsta trivalenčio chromo junginiais; todėl jie vartojami odoms išdirbti, rašalui gaminti ir dažymo pramonėje kandikais. Želatina ir gumiarabikas, paliesti chromatų tirpalų ir po to nušviesti, nebetirpsta vandenyje; todėl jie pritaikomi fotografijoje.

Pramonėje chromatai gaunami lydant atvirame ore mineralą chromitą su šarmais.

Chromo perrūgštės ir perchromatai. Veikiant chromatų tirpalus vandenilio peroksidu, priklausomai nuo vandenilio ionų ir H_2O_2 koncentracijos bei temperatūros, pasidaro įvairūs perchromatai. Žinomos dvi perchromatų eilės: mėlynieji ir raudonieji. Mėlynųjų perchromatų sudėtis išreiškiama bendra M^ICrO_5, o raudonųjų — $M_3^ICrO_8$ formule. Atitinkamos rūgštys $HCrO_5$ ir H_3CrO_8 yra nepatvarios. Nuostabu tai, kad H_3CrO_8 yra mėlyna, o jos druskos raudonos.

Tai junginių rūšiai yra gimininga chromo tetroksido (palaidas nežinomas) junginiai, pvz. $CrO_4 . 3NH_3$ arba $CrO_4 . 3KCN$.

Chromatų halogeniniai derivatai. Chromato radikale du deguonies atomai duodasi pakeičiami halogenais. Pavyzdžiui, su chloru gaunami šie junginiai:



Kalio chloro chromatas — $KCrO_3Cl$. Ekvimolekulinis CrO_3 ir KCl tirpalų mišinys, parūgštintas druskos rūgštimi, arba kalio dichromato tirpalas, virinamas su druskos rūgštimi, gamina oranžines kalio chloro chromato prizmes:

$$CrO_3 + KCl = KCrO_3Cl;$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCrO_3Cl + H_2O.$$

Atitinkami fluoro, bromo ir jodo junginiai taip pat žinomi.

Chromilo chloridas — CrO_2Cl_2 yra 17° temp. verdąs skystis. Jisai pasidaro reaguojant chloro vandeniliui su sausu CrO_3 arba šildant kalio dichromato, kalio chlorido ir sieros rūgšties mišinį:

$$2HCl + CrO_3 = CrO_2Cl_2 + H_2O;$$
$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Chromilo chloridas yra stiprus oksidintojas, šviesa ir vanduo jį skaido:

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl.$$

Kokybinėje analizėje chromilo chlorido pasidarymo reakcija naudojama chloro ionams identifikuoti.

CHROMO DRUSKOS

Chromo dichloridas gaunamas kaitinant chromą chloro vandenilio srovėje arba vandeniliu redukuojant chromo trichloridą. Tai yra baltos, blizgančios adatėlės. Chromo dichloridas turi dvigubas molekules net 1500° temp. Sausame ore jis patvarus, o esant vandens garų, virsta Cr_2Cl_4O. Kristalizacinis vanduo suteikia druskai spalvą. Kristalizacinio vandens kiekis priklauso nuo temperatūros:

0° — $CrCl_2 . 6H_2O$ — mėlynos spalvos,
20° — $CrCl_2 . 4H_2O$ — „ „ ,
50° — „ „ — tamsiai žalios spalvos,
100° — $CrCl_2 . 3H_2O$ — šviesiai žalios „ ,
113° — $CrCl_2$ — bespalvis.

Chromo trichloridas — $CrCl_3$ pasidaro leidžiant chlorą į įkaitintą chromą arba į Cr_2O_3 ir anglies mišinį:

$$Cr + {}^3/_2Cl_2 = CrCl_3;$$
$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO.$$

Be to, jisai pasidaro leidžiant anglies tetrachlorido arba sieros chlorido garus į įkaitintą Cr_2O_3:

$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 = 2CrCl_3 + 3COCl_2.$$

Bevandenis chloridas yra blizgančios raudonai violetinės plokštelės. Raudonoje kaitroje, chloro srovėje jis sublimuojasi, o be chloro nusistato pusiausvyra:

$$2CrCl_3 \rightleftarrows 2CrCl_2 + Cl_2.$$

Kaitinamas ore reaguoja su deguoniu:

$$2CrCl_3 + {}^3/_2O_2 = Cr_2O_3 + 3Cl_2.$$

Su amoniaku ir su fosforo vandeniliu reaguoja kaip ir su sieros vandeniliu:

$$CrCl_3 + NH_3 = CrN + 3HCl;$$
$$CrCl_3 + PH_3 = CrP + 3HCl.$$

Žemoje temperatūroje bevandenis chloridas netirpsta nei vandenyje nei alkoholyje. Pašildžius ištirpsta. Pridėjus truputį $CrCl_2$ — greitai ištirpsta stipriai įšildamas. Iš taip gauto žalio tirpalo galima iškristalinti higroskopiškų žalių kristalų su šešiomis vandens molekulėmis. Šie kristalai nėra paprasti kristalo hidratai, bet kompleksiniai akvojunginiai (žr. kompleksinius chromo junginius). Juose ne visi chloro atomai ionogeniškai prijungti.

Kiti chromo halogenidai. Fluoras ir bromas gamina tokius pat junginius kaip ir chloras, tik tie junginiai nėra dar pakankamai ištirti. Kompleksinių jodidų chromas negamina. Bevandenis raudonas CrJ_3 gamina tamsiai violetinį hidratą — $CrJ_3 . 9H_2O$, kuriame visi jodo atomai yra ionogeniškai prijungti.

Chromo nitratas — $Cr(NO_3)_3$ pasidaro tirpinant chromo hidroksidą azoto rūgštyje. Jo tirpalas krintančioj šviesoj atrodo mėlynai violetinis, o peršviečiamas — raudonas. Pašildytas tirpalas tampa žalias, o ataušęs vėl įgyja pirmutinę spalvą. Priklausomai nuo kristalinimo būdo gaunami įvairūs kristalų hidratai. Jis vartojamas kaip kandikas.

Chromo (II) sulfatas pasidaro redukuojant cinku chromo (III) sulfatą, izoliuotą nuo oro deguonies. Tai yra mėlynas heptahidratas — $CrSO_4 . 7H_2O$, izomorfinis su geležies (II) sulfatu. Su šarminių metalų sulfatais jisai gamina dvigubas druskas $M_2^ICr(SO_4)_2 . 6H_2O$ tipo.

Chromo (III) sulfatai. Bevandenis sulfatas elgiasi panašiai kaip trichloridas — tirpsta tik esant reduktoriams. Iš vandens kristalinasi violetinis $Cr_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ ir dar keli žalios spalvos hidratai. Žalieji hidratai pasidaro ilgai šildant violetinį tirpalą. Violetinis sulfatas gali turėti vandens mažiau negu 18 moleku-

lių. Tirpale jie rodo normalias Cr^{+++} ir SO_4^{--} reakcijas; jam priskiriama $Cr(OH_2)_6(SO_4)_3 . nH_2O$ formulė (čia n yra nuo 2 iki 6). Žalias sulfatas turi mažiau kristalizacinio vandens, sunkiau tirpsta. Jo SO_4^{--} yra ne ionogeniškai prijungtas. Čia taip pat turima reikalo su kompleksiniu junginiu.

Chromo alūnas — $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$ yra tamsiai violetiniai, oktaedrų pavidalo kristalai, gerai tirpstantieji vandenyje. Chromo alūnas išsikristalina iš kalio sulfato ir violetinio chromo (III) sulfato tirpalų mišinio. Šildomas alūno tirpalas virsta žaliu ir iš jo tik po kelių savaičių begalima iškristalinti alūną.

Chromo alūnas pasidaro redukuojant sulfitine rūgštimi arba alkoholiu sieros rūgštimi parūgštintą kalio dichromato tirpalą:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 + H_2SO_4 + 20H_2O = 2KCr(SO_4)_2 . 12H_2O;$$
$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 + 17H_2O = 2KCr(SO_4)_2 . 12H_2O + 3CH_3 . CHO.$$

Chromo alūnas vartojamas odoms išdirbti (chromo oda) ir dažymo pramonėje kaip kandikas.

Chromo ir aliuminio alūne kalį gali pakeisti kiti vienvalenčiai metalai ir amonis (žr. aliuminį).

Chromo (III) sulfidas — Cr_2S_3 gaunamas leidžiant sieros vandenilį pro įkaitintą chromo trichloridą:

$$2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl.$$

Tai yra juodi, rūgštims atsparūs milteliai. Azoto rūgštis juos oksidina.

Kompleksiniai chromo junginiai. Tirpinant chromą druskos rūgštyje oro deguonies įtakoje, pasidaro $CrCl_3 . 6H_2O$ sudėties junginys. Sidabro jonai nusodina tik vieną tos molekulės chloro atomą. Iš to seka, kad likusieji du chloro atomai yra kompleksiniai prijungti. Eksikatoriuje su sieros rūgštimi toji molekulė nustoja tik dviejų molekulių vandens, atseit, $4H_2O$ taip pat įeina į kompleksą. Pasirėmus tais duomenimis, minėtai druskai tenka priskirti sudėtį, išreiškiamą $[Cr(H_2O)_4Cl_2] . Cl . 2H_2O$ formule. Ir kituose chromo kompleksiniuose junginiuose chromo koordinacijos skaičius yra 6. Be šio tamsiai žalio dichloro-tetrakvo-chromochlorido dihidrato, yra žinomi dar du kompleksiniai chromo chloridai: šviesiai žalias chloro-pentakvo-chromo dichlorido hidratas — $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 . H_2O$ ir mėlynai violetinis heksakvo-chromo trichloridas — $Cr(H_2O)_6Cl_3$. Tie trys junginiai yra izomerai;

jie yra pavyzdys kompleksiniuose junginiuose dažnai sutinkamos hidratų izomerijos. Tirpaluose tarp tų trijų izomerų nusistato pusiausvyra, kuri, priklausomai nuo temperatūros ir koncentracijos, stumiasi vieno izomero naudai. Žemesnėje temperatūroje praskiestuose tirpaluose vyrauja violetinis chloridas, o koncentruotuose tirpaluose esti daugiau žaliųjų. Suprantama, kad ionogeniškai prijungtus chloro atomus yra lengva pakeisti kitais atomais ir grupėmis ir gauti visą eilę kitų junginių.

Yra žinomi junginiai, turintieji komplekse penkis chloro atomus. Juose chromas užima neigiamo komplekso centrinę padėtį. Tų junginių pavyzdį duoda raudonos spalvos dvigubi chloridai — $CrCl_3 . 2MICl . H_2O$. Tai yra pentachloro-akvo-chromiatai tokios struktūros:

$$\begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ Cl & Cr & Cl \\ Cl & & H_2O \end{bmatrix} M_2^I$$ (čia M^I reiškia Li, K, Cs, NH_4, Tl, $^1/_2$Ba, $^1/_2$Mg).

Vandeniniuose tirpaluose raudoni, dvigubi chloridai virsta žaliais, kuriuose $^3/_5$ chloro yra nusodinami sidabro jonais. Žaliųjų chloridų struktūra reiškiama sekančiai:

$$\begin{bmatrix} H_2O & & H_2O \\ H_2O & Cr & ClM^I \\ H_2O & & ClM^I \end{bmatrix} Cl_3$$ (čia M^I reiškia Li, Rb, Cs, NH_4).

Chromiakai. Chromo koordinacijos skaičius 6 leidžia jam prijungti šešias NH_3 molekules ir sudaryti kompleksą — $Cr(NH_3)_6$. Tokį kompleksą turintieji junginiai vadinami chromiakais. Heksamoniako-chromo jone amoniako molekulės yra pakeičiamos vandeniu ir kitais junginiais. Tokiu pakeitimu gaunama labai daug junginių. Yra žinomi ir daugiabranduoliai chromiakai. Juose yra keli chromo atomai sujungti OH arba ir kitomis grupėmis.

Iš analizės. Trivalentis chromas elgiasi panašiai kaip aliuminis — amonio sulfidas nusodina jį ne sulfido, bet hidroksido pavidalu. Amonio sulfidas ir sieros vandenilis redukuoja chromatus iki trivalenčio chromo. Trivalenčio chromo junginiai, lydomi su soda ir salietra, oksidinasi iki chromatų.

Chromas kokybiškai surandamas pavertus jo junginius chromatais, kurie su H_2O_2 duoda mėlyną perchromatų spalvą. Svorio analizėje chromatai nusodinami bario arba gyvsidabrio chromato pavidalu. Kaitinamas gyvsidabrio chromatas virsta žaliu chromo trioksidu, kuris ir pasveriamas:

$$2Hg_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 4Hg + {}^5/_2O_2.$$

Tūrio analizėje chromatai nutitruojami jodometriškai.

8. MOLIBDENAS

Mineralas molibdenitas buvo žinomas iš seniausių laikų, bet buvo laikomas grafito atmaina, nes jo išvaizda ir kai kurie savumai primena grafitą. Tikroji MoS_3 prigimtis buvo pažinta 1785 m. Negrynas palaidas molibdenas buvo gautas apie 1790 m., redukuojant anglimi molibdeno rūgštį. Gryną molibdeną išskyrė Bercelius, redukuodamas vandeniliu MoS_3. Tas pats Bercelius nustatė Mo atominį svorį iš $PbMoO_4$ analizės duomenų.

Molibdenas sudaro apie $7{,}5 \cdot 10^{-4}\%$ žemės plutos. Molibdeno junginiai gana dažnai randami gamtoje. Jie randami daugelyje dirvožemio rūšių, akmeninėse anglyse, ir kai kuriuose augaluose. Molibdenui gauti yra svarbus mineralas molibdenitas — MoS_3 ir vulfenitas — $PbMoO_4$. Iš rečiau randamų mineralų paminėtina molibdeno ochra — $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7H_2O$ ir povelitas — $CaMoO_4$.

Gavimas. Kadangi gamtoje randami Mo mineralai sudaro tik mažą nenaudingos padermės dalį, tai visų pirma jie koncentruojami flotacijos būdu. Perdirbant MoS_3, jis kaitinamas atvirame ore, o pasidaręs MoO_3 ekstrahuojamas amoniaku arba šarmais. Perdirbant $PbMoO_4$, lydoma su soda ir anglimi:

$$PbMoO_4 + Na_2CO_3 + C = Na_2MoO_4 + Pb + CO + CO_2.$$

Molibdeno junginiai nesunkiai redukuojasi su anglimi, Al ar Si iki palaido metalo. Grynas molibdenas gaunamas redukuojant vandeniliu molibdeno oksidą aukštoje temperatūroje. Gauti Mo milteliai supresuojami į lazdeles; per jas leidžiama elektros srovė, ji įkaitina metalą ir paverčia jį kompaktiniu.

Savumai ir vartojimas. Kompaktinis molibdenas yra baltas, kalus metalas; lyg. sv. 10,2, lyd. temp. apie 2300°. Molibdeno miltelių spalva priklauso nuo jų smulkumo laipsnio. Molibdeno cheminis aktyvumas priklauso nuo jo mechaninio apdirbimo. Kompaktinis Mo ore nesikeičia, o kaitinamas (600° temp.) oksidinasi iki MoO_3. Gryname deguonyje Mo užsidega 500—600° temperatūroje. Kambario temperatūroje Mo nereaguoja su vandeniu, o 700° temp. oksidinasi nuo vandens garų:

$$Mo + 2H_2O = MoO_2 + 2H_2.$$

Oksidintojai pasyvina molibdeną. Druskos rūgštis virš 100° temp. Mo iš lėto tirpina; panašiai elgiasi ir konc. sieros rūgštis. Fluoro vandenilio rūgštis neveikia, bet jos mišinys su HNO_3 arba HCl ir HNO_3 mišinys tirpina molibdeną. Šarmų tirpalai Mo neveikia; lydomi šarmai reaguoja su molibdenu. Sulydytoj salietroj arba $KClO_3$ molibdenas taip pat tirpsta. Aukštoje temperatūroje molibdenas reaguoja ir su anglies dioksidu.

Nemažai molibdeno suvartojama metalurgijoj specialiam plienui gaminti. Keli procentai molibdeno labai padidina plieno kietumą, tamprumą ir atsparumą chemikalams. Mo ir Ni (kartais su Fe ir Cr) lydinys yra atsparus rūgštims. Titanitas, vartojamas metalų tekinamiems kaltams gaminti, yra titano ir molibdeno karbidų bei nikelio lydinys. MoO_3 vartojamas pramonėje katalizatoriumi, o molibdatai — analizinėje chemijoje.

Molibdeno junginiai. Molibdeno valentingumas junginiuose kinta nuo + 2 iki + 6. Šešiavalenčio Mo junginiai yra molibdenui būdingiausi. Molibdeno junginiai žemesnio valentingumo, ypač + 2 ir + 3 yra nepatvarūs ir stiprūs reduktoriai. Dauguma Mo junginių yra spalvotos medžiagos.

Molibdeno karbidai — Mo_2C ir MoC. Aukštoje temperatūroje Mo lydosi su C duodamas labai kietus lydinius. Kaitinant supresuotus Mo ir suodžių miltelius iki 1200—1600° temp., gaunami molibdeno karbidai. Tai yra pilki, kieti kristalai, lyd. temp. apie 2700°. Juos veikia tik oksidinančios rūgštys. Jie sulaiko lydinyje kitų metalų karbidus, todėl turi reikšmės kietųjų lydinių gamyboje.

Molibdeno nitridas — Mo_3N_2 pasidaro šildant $MoCl_5$ sauso NH_3 srovėje:

$$6MoCl_5 + 10NH_3 = 2Mo_3N_2 + 30HCl + 3N_2.$$

Tai yra pilki, metalinės išvaizdos milteliai. Ore šildomi sudega, nuo H_2 ir NH_3 redukuojasi iki palaido Mo.

Molibdeno silicidai — MoSi ir $MoSi_2$ gaunami tiesiai iš elementų aukštoje temperatūroje. Tai yra kietos, chemikalams atsparios medžiagos.

Molibdeno (III) hidroksidas — $Mo(OH)_3$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku trivalenčio Mo druskų tirpalus. Tai yra juodos, šarmuose netirpios nuosėdos. Ore jos lengvai oksidinasi iki MoO_3.

Molibdeno dioksidas — MoO_2 pasidaro kaitinant Mo ore, oksidinant vandens garais (700—800° temp.) ir redukuojant aukštesnio valentingumo Mo junginius vandeniliu. Tai yra blizgan-

tys, rudi, vandenyje, rūgštyse ir šarmuose netirpūs milteliai. Kaitinant su H_2, redukuojasi iki metalo, o kaitinant su Cl_2, virsta MoO_2Cl_2. Azoto rūgštis oksidina MoO_2 į MoO_3.

Molibdeno pentoksidas — Mo_2O_6 pasidaro kaitinant azoto srovėje Mo sulfatą arba oksalatą:

$$Mo_2O(C_2O_4)_2 = Mo_2O_5 + 4CO.$$

Tai yra violetiniai juodi, rūgštyse sunkiai tirpūs milteliai.

Molibdeno (V) hidroksidas—$MoO(OH)_3$ pasidaro veikiant šarmais arba amoniaku $MoCl_5$ tirpalą. Tai yra amorfiniai, rudi, šarmuose netirpūs milteliai.

Molibdeno trioksidas — MoO_3 pasidaro oksidinantis žemesnio valentingumo molibdeno junginiams. Tai yra žalsvo atspalvio, balti milteliai; lyg. sv. 4,5, lyd. temp. 795°. Įkaitęs pasidaro geltonas, o ataušęs vėl tampa baltas. Arti lyd. temp. sublimuojasi. Sulydytas kristalinasi į plonus, lyg šilkas blizgančius, kristalus. 300—400° temp. redukuojasi vandeniliu iki MoO_2, o 500° temp. — iki palaido Mo. Nekaitintas MoO_3 lengvai tirpsta rūgštyse; kaitintas nebetirpsta prask. rūgštyse, bet tirpsta šarmuose. MoO_3 yra rūgštinės prigimties, bet vandenyje netirpsta. MoO_3 drauge su kitų metalų oksidais vartojamas katalizatoriumi.

Molibdeno rūgštys. Tų rūgščių sudėtis išreiškiama bendra $H_2O \cdot nMoO_3$ formule. Paprasčiausi jų atstovai yra H_2MoO_4 ir $H_2MoO_4 \cdot H_2O$. Aplamai, visų tų rūgščių sudėtis nėra tiksliai žinoma. Stovint HNO_3 parūgštintiems molibdatų tirpalams, išsiskiria baltos H_2MoO_4 arba geltonos $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ nuosėdos. Šildant iki 200° temp., atskyla visas vanduo ir likęs MoO_3 vandens nebeprijungia. Molibdeno rūgštys tirpsta šarmuose ir rūgštyse. Iš parūgštintų tirpalų išsiskiria paprastos molekulės tur būt todėl, kad tirpale lieka polirūgštys (polimerizacija).

Molibdatai pasidaro tirpstant šarmuose molibdeno rūgštims ir lydant MoO_3 su šarmais arba karbonatais. Geriau žinomų molibdatų sudėtis išreiškiama tokiomis formulėmis:

$M_2O \cdot MoO_3 \cdot aq$ — normalūs molibdatai,
$M_2O \cdot 2MoO_3 \cdot aq$ — dimolibdatai,

$M_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$
$5M_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ } paramolibdatai,
$M_2O \cdot 3MoO_3 \cdot aq$ — trimolibdatai,
$M_2O \cdot 4MoO_3 \cdot aq$ — tetramolibdatai,
$M_2O \cdot 8MoO_3 \cdot aq$ — oktomolibdatai,
$M_2O \cdot 10MoO_3 \cdot aq$ — dekamolibdatai,
$M_2O \cdot 16MoO_3 \cdot aq$ — 16-molibdatai.

Šarminių metalų ir amonio molibdatai tirpsta vandenyje, bet tirpalai, parūgštinti HNO_3 arba HCl, išskiria molibdeno rūgštis. Esant rūgšties pertekliui arba labai praskiedus tirpalą, nuosėdos vėl ištirpsta. Sieros, fosforo, acto, oksalo ir kitokios rūgštys nuosėdų neišskiria. Molibdatų tirpalai lengvai redukuojasi ir nusidažo mėlynai. Molibdatai vartojami reagentais; jais impregnuojami audiniai, norint padidinti jų atsparumą ugniai.

Molibdeno heteropolirūgštys pritaikomos analizinėje chemijoje. Jų sudėtis išreiškiama šiomis formulėmis: $H_7P(Mo_2O_7)_6 \cdot 28H_2O$, $H_8Si(Mo_2O_7)_6 \cdot 28H_2O$, $H_7As(Mo_2O_7)_6 \cdot H_2O$ ir pan.

Molibdeno perrūgštė — $H_2MoO_5 \cdot nH_2O$ pasidaro dedant H_2O_2 į parūgštintus molibdatų tirpalus. Tai yra geltonai ruda, tirpi medžiaga, stiprus oksidintojas. Žinomos yra ir įvairios tos rūgšties druskos.

Molibdeno mėlis pasidaro redukuojant MoO_3 arba molibdatus. Tai yra tirpus kelių junginių Mo^{+5} ir Mo^{+6} mišinys. Iš jo mėlynos spalvos pažįstami molibdatai.

MOLIBDENO DRUSKOS

Molibdeno druskos žinomos įvairaus Mo valentingumo. Iš tų druskų tik sulfidai yra dažniau sutinkami ir svarbesni.

Molibdeno dichloridas — $MoCl_2$ pasidaro veikiant fosgenu ($COCl_2$) molibdeną. Tai yra ore, palyginti, patvarūs, geltoni milteliai, skylantieji nuo vandens, tirpstantieji halogenų vandenilių rūgštyse, šarmuose, alkoholyje ir eteryje. Jo molekulės alkoholiniame ir eteriniame tirpale yra trigubos (Mo_3Cl_6).

Molibdeno (II) bromidas ir jodidas yra patvaresni už chloridą. Jie tirpsta tik šarmuose.

Molibdeno trichloridas — $MoCl_3$ pasidaro redukuojant $MoCl_5$ vandeniliu arba kaitinant $MoCl_5$ sauso CO_2 srovėje. Tai yra raudoni, netirpūs, kambario temperatūroje patvarūs kristalai. Yra žinomas hidratas $MoCl_3 . 3H_2O$ sudėties.

Molibdeno tetrahalogenidai pasidaro drauge su dihalogenidais skylant (termiškai) trihalogenidams. Tai yra labai nepatvarios medžiagos.

Molibdeno (V) halogenidai pasidaro kaitinant MoO_2 ir anglies mišinį halogenų srovėje. Tai yra nepatvarios medžiagos. Kiek patvaresnis yra $MoCl_5$; lyd. temp. 194°, vir. temp. 268°. Kai kurios jų kompleksinės druskos, pvz. $M_2^IF[MoOF_5]$, yra patvaresnės.

Molibdeno heksafluoridas — MoF_6 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra balti, aktingi kristalai; lyd. temp. 17,5°, vir. temp. 35°. Yra žinomi oksifluoridai $MoOF_4$, MoO_2F_2 ir dvigubos druskos $2M^IF . MoO_2F_2$.

Molibdeno heksachloridas — $MoCl_6$ nežinomas, bet oksichloridai pasidaro leidžiant chlorą į šiltą MoO_2. Tai yra gelsvi, tirpūs ir lakūs kristalai įvairios sudėties (MoO_2Cl_2, $Mo_2O_3Cl_6$, $Mo_3O_5Cl_8$). Virinami tirpalai išskiria H_2MoO_4.

Molibdeno (III) sulfidas — Mo_2S_3 pasidaro pakaitinus izoliuotą nuo oro MoS_2. Tai yra pilkos adatėlės, netirpios HCl ir H_2SO_4. Azoto rūgštis lengvai jį oksidina:

$$Mo_2S_3 + 10HNO_3 = 2MoO_3 + 3H_2SO_4 + 10NO + 2H_2O.$$

Molibdeno disulfidas — MoS_2 pasidaro šildant izoliuotą nuo oro MoS_3. Tai yra pilkos, heksagonalinės plokštelės. Kaitinant ore, lengvai virsta MoO_3, o kaitinant be oro, virsta Mo_2S_3. Tirpsta HCl ir HNO_3 mišinyje. Gamtoj randamas MoS_2 yra svarbiausias molibdeno mineralas.

Molibdeno (V) sulfidas — Mo_2S_5. Leidžiant H_2S į amonio molibdato tirpalą, parūgštintą H_2SO_4, iškrinta $Mo_2S_5 . 3H_2O$ nuosėdos; kaitinant jas CO_2 atmosferoje, gaunamas Mo_2S_5. Tai yra rudai juodi milteliai.

Molibdeno trisulfidas — MoS_3 pasidaro ardant rūgštimis amonio tiomolibdatą:

$$(NH_4)_2MoS_4 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + MoS_3.$$

Amonio tiomolibdatas gaunamas leidžiant H_2S į HCl parūgštintą šiltą amonio molibdato tirpalą. Deguonis pakeičiamas siera palaipsniui:

$$(NH_4)_2MoO_4 \rightarrow (NH_4)_2MoO_3S \rightarrow (NH_4)_2MoO_2S_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2MoOS_3 \rightarrow (NH_4)_2MoS_4.$$

Stipriai parūgštinus tiomolibdatų tirpalą, išsiskiria MoS_3. Tai yra tamsiai ruda, netirpi medžiaga. Lengvai sudaro koloidinius tirpalus. Tirpsta sulfiduose virsdamas tiomolibdatu:

$$MoS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2MoS_4.$$

Kaitinant ore oksidinasi iki MoO_3, o kaitinant be oro, virsta MoS_2.

Iš analizės. Nuo kitų elementų molibdenas atskiriamas nusodinant sieros vandeniliu (po spaudimu) parūgštintuose tirpaluose. Be to, rūgštinant HCl molibdatų tirpalus, išsiskiria H_2MoO_4, tirpstanti rūgšties pertekliuje. Kokybiškai molibdenas pažįstamas iš molibdeno mėlio pasidarymo, redukuojant molibdatus. Tūrio būdu molibdenas nustatomas titruojant Mo(III) permanganatu; Mo(VI) paverčiamas Mo(III) redukuojant cinku. Svorio būdu molibdenas nustatomas išskiriant MoS_3 ir pasveriant MoO_3.

9. VOLFRAMAS

Volframo rūgštis buvo išskirta 1781 m. veikiant rūgštimis mineralą šelitą. Po dviejų metų ta pati rūgštis buvo išskirta iš volframito ir gautas volframo dioksidas. Redukuojant dioksidą anglimi, buvo gautas palaidas metalas ir kai kurie jo lydiniai.

Volframas sudaro apie 0,005% žemės plutos. Svarbiausi jo mineralai yra v o l f r a m i t a s — $(Fe, Mn)WO_4$ ir š e l i t a s — $CaWO_4$. Kiti volframo mineralai, kaip š t o l c i t a s — $PbWO_4$ ir č i l a g i t a s — $Pb(W, Mo)O_4$, pramoninės reikšmės neturi. Volframo mineralai randami Kinijoj, Šiaurinėj Amerikoj ir kitur.

Gavimas. Svarbiausia volframui gauti žaliava yra volframitas ir šelitas. Kadangi tie mineralai sudaro paprastai tik nedidelę eksploatuojamos padermės dalį, tai jie įvairiais būdais koncentruojami. Volframo koncentratuose esti iki 70% WO_3.

Volframitas suardomas kaitinant krosnyse su soda:

$$4FeWO_4 + O_2 + 4Na_2CO_3 = 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2;$$
$$6MnWO_4 + O_2 + 6Na_2CO_3 = 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2.$$

Natrio volframatas išekstrahuojamas vandeniu, o karšta druskos rūgštimi išskiriama netirpi H_2WO_4. Šelitas tiesiog suardo-

mas druskos rūgštimi. Kaitinant volframo rūgštį, gaunamas WO_3, kuris redukuojamas H_2, anglimi arba aliuminiu. Gryniausias W gaunamas redukuojant vandeniliu. Kadangi W savumai priklauso nuo jo grūdelių stambumo, tai redukavimo technika pasirenkama labai įvairi.

Savumai ir vartojimas. Sulydytas volframas yra baltas, blizgantis metalas; lyg. sv. 19,3, lyd. temp. 3387°, vir. temp. apie 5500°. Grynas volframas yra kalus. Jo kietumas labai priklauso nuo mechaninio apdirbimo (apie 7). Jo elektros laidumas sudaro 28,3% sidabro laidumo. Smulkus W kambario temperatūroj sausame ore nesikeičia, o drėgname ore — oksidinasi. Raudonoj kaitroj W greitai virsta WO_3. Kompaktinis W oksidinasi ore tik kaitinamas. Įkaitęs W reaguoja su vandeniu, halogenais, N_2, C, Si, B ir kitais elementais. Rūgštys mažai teveikia volframą. W tirpsta HF ir HNO_3 mišinyje. Sulydyti šarmai iš lėto tirpina volframą, o esant oksidintojų, reakcija vyksta žymiai greičiau:

$$W + 2KOH + 3KNO_3 = K_2WO_4 + 3KNO_2 + H_2O.$$

Smulkus W tirpsta amoniako ir H_2O_2 mišinyje.

Daug volframo suvartoja metalurgija kietiesiems ir rūgštims atspariems lydiniams gauti. Pridėtas į lydinį volframas labai padidina kietumą ir atsparumą rūgštims. Kietieji lydiniai paprastai esti W ir Fe, o rūgštims atsparūs — W, Co, Ni ir Cr lydiniai.

Kita volframo pritaikymo sritis yra elektrotechnika, nes W vartojamas lempučių kaitinimo siūleliams gaminti.

Volframo junginiai. Volframo valentingumas junginiuose esti nuo 2 iki 6. Šešiavalenčio volframo junginiai yra patvariausi ir tam elementui būdingi (volframatai). Aplamai, volframo junginių patvarumas didėja su volframo valentingumu.

Volframo karbidai — WC ir W_2C gaunami tiesiai iš elementų. Jie pasižymi dideliu kietumu (9) ir aukšta lyd. temperatūra (arti 3000°). W_2C yra žymiai aktingesnis už WC. Monokarbido rūgštys beveik neveikia, o W_2C tirpsta HF ir HNO_3 rūgščių mišinyje. Abu karbidai praleidžia elektros srovę. WC laidumas sudaro 40%, o W_2C — 7% W laidumo. Volframo karbidai, ypač WC turi didelės reikšmės kietųjų lydinių gamyboje.

Volframo nitridai — WN_2 ir W_2N_3 yra kietos medžiagos, gaunamos kaitinant W vielą azote 0,1 mm spaudime (WN_2) arba veikiant WCl_6 amoniaku (W_2N_3). Nitridai, kaitinami ore, atskelia azotą ir virsta WO_3:

$$2WN_2 + 3O_2 = 2WO_3 + 2N_2;$$
$$2W_2N_3 + 6O_2 = 4WO_3 + 3N_2.$$

DEGUONINIAI VOLFRAMO JUNGINIAI

Volframo dioksidas — WO_2 pasidaro redukuojant vandeniliu WO_3 raudonoj kaitroj. Tai yra rudi, ore patvarūs milteliai, lyd. temp. 1300°. Druskos ir sieros rūgštyje netirpsta, azoto rūgštis paverčia jį WO_3. Vartojamas kaip dehidratuojantis katalizatorius kai kuriose organinėse sintezėse.

Volframo pentoksidas — W_2O_5 pasidaro kaitinant W azoto atmosferoje su mažu deguonies kiekiu. Tai yra mėlyna medžiaga, vartojama katalizatorium dehidratacijos reakcijose.

Volframo trioksidas — WO_3 pasidaro kaitinant volframo rūgštis, gaunamas ardant volframatus druskos arba sieros rūgštimi. Tai yra geltoni milteliai; lyg. sv. 7,23, lyd. temp. 1472°. Veikiant šviesai, jis redukuojasi ir nusidažo mėlyna spalva. Rūgštyse ir vandenyje netirpsta, tik konc. HCl šiek tiek ištirpsta. Lengvai tirpsta šarmuose ir amoniake. Tirpumas priklauso nuo iškaitinimo temperatūros.

Volframo rūgštys gaunamos ardant stipriomis rūgštimis volframatus. Jų sudėtis priklauso nuo gavimo sąlygų. Didelės reikšmės čia turi tirpalų koncentracija ir temperatūra. Nors ir žinoma daug įvairių volframatų, bet paiaidos rūgštys žinomos tik dviejų tipų, būtent: baltoji ir geltonoji rūgštis.

Baltoji volframo rūgštis — $WO_3 . 2H_2O$ yra balta, į želatiną panaši medžiaga, išdžiūvusi pasidaro gelsva. Ji visada turi šiek tiek daugiau vandens, negu rodo formulė, todėl kai kas ją laiko WO_3 geliu. Ji virsta iš lėto geltonąja W rūgštimi. Virtimo greitis didėja su temperatūrą ir smulkumo laipsniu.

Geltonoji volframo rūgštis — H_2WO_4 visada turi adsorbuoto vandens. Ji turi mikrokristalinę struktūrą ir sunkiau gamina koloidinius tirpalus, negu baltoji rūgštis.

Volframų žinoma gana daug. Visi jie yra $H_2O \cdot nW_3$ rūgščių druskos. Čia n gali būti nuo 1 iki 8. Žinomi šie volframatai:

$M_2O \cdot WO_3 \cdot aq$	normalūs volframatai	$M_2O \cdot 3WO_3 \cdot aq$	trivolframatai
$2M_2O \cdot 3WO_3 \cdot aq$		$M_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$	metavolframatai
$M_2O \cdot 2WO_3 \cdot aq$	divolframatai	$M_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$	tetravolframatai
$3M_2O \cdot 7WO_3 \cdot aq$	pervolframatai	$M_2O \cdot 5WO_3 \cdot aq$	pentavolframatai
$5M_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$		$M_2O \cdot 6WO_3 \cdot aq$	heksavolframatai
$2M_2O \cdot 5WO_3 \cdot aq$		$M_2O \cdot 8WO_3 \cdot aq$	oktovolframatai.
$4M_2O \cdot 10WO_3 \cdot aq$			

Volframatai gamina heteropolidruskas su kitomis rūgštimis (panašiai į molibdatus), pvz. su fosforo ir silicio rūgštimis.

Normalūs volframatai gaunami lydant arba tirpinant šarmuose WO_3. Šarminių metalų druskos tirpstą vandenyje, o sunkiųjų metalų — netirpsta. Cinko ir bario druskos vartojamos kaip balti dažai.

Paravolframatai pasidaro kristalinant neutralintus rūgštimis normalių volframatų tirpalus. Šarminių metalų ir magnio druskos tirpsta vandenyje. Paravolframatus ardo rūgštys.

Volframo mėlis pasidaro redukuojant WO_3 arba volframatus. Tai yra nežinomos sudėties mėlynos spalvos medžiaga, penkia- ir šešiavalenčio volframo junginys. Iš jo pasidarymo identifikuojami volframatai.

Volframo metarūgštis — $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ yra kristalinė, vandenyje, eteryje ir alkoholyje tirpi, vidutinio stiprumo, šešiavandenilė rūgštis. Palaida rūgštis gaunama veikiant bario druską prask. sieros rūgštimi.

Metavolframatai gaunami virinant WO_3 prask. normalių volframatų tirpaluose. Šarminių metalų druskos tirpsta vandenyje. Jie susiardo tik ilgai virinant su rūgštimis. Sunkiųjų metalų druskos (išskiriant Hg ir Pb) jų neišskiria, bet organiniai junginiai, ypač alkaloidai juos išskiria iš tirpalų (nusodina). Metavolframatų tirpalai ($M_6H_4H_2(W_2O)_6$) yra rūgštūs.

Volframo perrūgštė — H_2WO_5 pasidaro tirpstant baltajai volframo rūgščiai arba WO_3 vandenilio perokside. Tai yra vidutinio stiprumo tirpi rūgštis.

Volframo dihalogenidai gaunami drauge su kitais halogenidais redukuojant vandeniliu W heksahalogenidus arba termiškai disocijuojant tetrahalogenidams aukštesnėje temperatūroje. Jie yra stiprūs reduktoriai. Lengvai oksidinasi ore.

Volframo trihalogenidai žinomi dvigubų druskų pavidalu, pvz. $2WCl_3 . 3KCl$.

Volframo tetrachloridas — WCl_4 pasidaro drauge su kitais chloridais redukuojant vandeniliu WCl_6. Tai yra ruda, higroskopinė medžiaga.

Volframo pentachloridas — WCl_5 pasidaro pakartotinai destiliuojant WCl_6 vandenilio arba CO_2 atmosferoje. Tai yra žali, higroskopiniai, nuo vandens skylantieji kristalai, lyd. temp. apie 244°.

Volframo heksafluoridas — WF_6 pasidaro tiesiai iš elementų arba tirpstant W azoto ir HF rūgščių mišinyje. Tai yra bespalvės dujos, vir. temp. 17,5°. Ore rūksta, nuo vandens skyla, reaguoja su šarmais ir amoniaku, o su šarminių metalų fluoridais duoda dvigubas druskas.

Volframo heksachloridas — WCl_6 gaunamas kaitinant naujai redukuotą volframą chloro srovėje. Tat yra tamsiai violetiniai kristalai; lyg. sv. 3,52, lyd. temp. 275°, vir. temp. 346°; šildant ore, virsta iš pradžių $WOCl_4$, o vėliau WO_3. Vandenyje netirpsta, bet tirpsta organiniuose tirpikliuose. Virinant vandenyje hidrolizinasi.

Volframo oksichloridai — $WOCl_4$ ir WO_2Cl_2 pasidaro drauge su WCl_6, veikiant W drėgnu chloru. $WOCl_4$ yra rudai raudoni, ore nepatvarūs kristalai; lyd. temp. 211°, vir. temp. 228°. WO_2Cl_2 yra geltonas, ore patvaresnis už $WOCl_4$, lyd. temp. 265°. Abu oksichloridai skyla nuo vandens, o su šarmais duoda volframatus.

Volframo disulfidas — WS_2 pasidaro tiesiai iš elementų arba kaitinant izoliuotą nuo oro WS_3. Tai yra minkšti, pilki kristalai. Atskiros rūgštys ir vanduo jo neveikia. Kaitinant ore oksidinasi iki WO_3.

Volframo trisulfidas — WS_3 gaunamas ardant rūgštimis tiovolframatus. Tai yra tamsiai ruda, netirpi medžiaga. Lengvai duoda koloidinius tirpalus. Su metalų sulfidais duoda tiovolframatus:

$$WS_3 + Na_2S = Na_2WS_4.$$

Iš analizės. Volframo atskyrimas nuo kitų elementų pagrįstas volframo rūgšties netirpumu ne tik vandenyje, bet ir stiprių rūgščių pertekliuje. Todėl, ardant volframatus rūgštimis, volframas patenka (H_2WO_4) prie silicio rūgšties. Esant fosforo arba vynuogių rūgščių, volframo rūgštis neišsiskiria, nes pasidaro kompleksai. Volframo rūgštis atskiriama nuo silicio rūgšties tirpinant amoniake arba amonio karbonate, kuriuose silicio rūgštis netirpsta.

Volframas nustatomas svorio būdu WO_3 pavidalu.

10. URANAS

Uranas rastas 1789 m. tiriant urano mineralus (U_3O_8). Palaidas uranas išskirtas 1841 m. Uranas sudaro apie $2 \cdot 10^{-5}$% žemės plutos. Dažniausiai įvairūs U mineralai randami drauge. Svarbiausias U mineralas yra uraninitas — U_3O_8, kurio atmaina vadinama urano pikiu (derva), nes iš išvaizdos labai panaši į pikį. Iš kitų U mineralų paminėtini šie: karnotitas — $K_2O \cdot 2UO_3(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, tiujamunitas — $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ ir kiti. Be to, uranas randamas ir kitų elementų mineraluose. Visi U mineralai yra radioaktingi. Urano mineralų yra Tarybų Sąjungoj, Čekijoj, JAV, kai kuriose Afrikos vietose ir kitur.

Gavimas. Paprastai uranas gaunamas kaip pašalinė medžiaga, išskiriant radį. Urano mineralai suardomi lydant su šarmais ir karbonatais arba tirpinant rūgštyse. Išskyrus radį likusiame U koncentrate uranas iškristalinamas amonio uranato pavidalu. Kaitinant amonio uranatą, gaunamas U_3O_8, kuris redukuojamas anglimi arba vandenilio elektros krosnyse. Kartais U gaunamas elektrolizinant sulydytą $UCl_4 \cdot 2NaCl$ vandenilio atmosferoje.

Savumai ir vartojimas. Uranas yra baltas, nekietas metalas; lyg. sv. 18,7, lyd. temp. 1690°, specif. šil. 0,028. Jis yra žymiai aktingesnis už Mo ir W. Kompaktinis U ore oksidinasi iš paviršiaus. Smulkus U iš lėto skaido vandenį. Šildomas deguonyje, užsidega. Lengvai reaguoja su halogenais, rūgštimis ir siera, o kaitinamas reaguoja ir su azotu (U_3N_4). Palaidas uranas vartojamas specialiam plienui gaminti. Urano junginiai vartojami porcelianui ir stiklui dažyti, nes jie duoda įvairius žaliai gelto-

nus atspalvius. Be to, kai kurie U junginiai (UO_3) vartojami katalizatoriais organinių medžiagų oksidinimo reakcijose. Uranas suvaidino svarbų vaidmenį atominės energijos problemoje (žr. XII sk.).

Urano junginiai. Urano valentingumas junginiuose esti nuo plius 2 iki plius 6. Dvi-, tri- ir penkiavalenčio urano junginiai yra nepatvarūs, mažai teištirti ir uranui nebūdingi. Keturvalenčio U junginiai yra mažiau patvarūs negu šešiavalenčio, bet uranui gana būdingi. Jie gaunami redukuojant šešiavalenčio U junginius arba tirpinant palaidą U neoksidinančiose rūgštyse. Keturvalentis uranas turi silpnai išreikštus šarminius savumus, jo druskos lengvai hidrolizinasi ir virsta netirpiomis, bazinėmis druskomis. Keturvalenčio urano druskos yra stiprūs reduktoriai. U^{++++} yra žalios spalvos.

Šešiavalenčio U junginiai yra tam elementui visų būdingiausi. U^{+6} yra amfoterinis, jo šarminiai savumai yra tiek silpnai išreikšti, kad U negali prijungti šešių metaloidų (išskiriant F) arba 6 grupių. Todėl tie junginiai yra dažniausiai ne urano, bet radikalo uranilo — UO_2^{++}. Uranilo druskos yra žalsvai geltonos spalvos, fluorescuoja, daugumoje tirpsta vandenyje ir gamina kompleksus. Urano palinkimas gaminti izopoli- ir ypač heteropolirūgštis yra žymiai mažesnis negu W ir Mo.

Visi tirpūs urano junginiai yra nuodingi.

Urano karbidas — U_2C_3 gaunamas tiesiai iš elementų. Tai yra kristalinė medžiaga, lyd. temp. apie 1400°. Su vandeniu duoda skystų angliavandenilių mišinį.

DEGUONINIAI URANO JUNGINIAI

Urano dioksidas — UO_2 pasidaro redukuojant vandeniliu U_3O_8 arba UO_3. Jo spalva priklauso nuo smulkumo. Labai smulkus UO_2 yra rudas, stambesnis — rausvas, o kompaktinis — juodas; lyg. sv. 11,0, lyd. temp. 2176°. Netirpsta vandenyje ir sunkiai tetirpsta rūgštyse. Nuo HNO_3 virsta uranilo nitratu. Kaitinant ore, virsta U_3O_8.

Urano (IV) hidroksidas — $U(OH)_4$ pasidaro veikiant šarmais arba NH_3 urano (IV) druskų tirpalus. Tai yra žalios arba raudonai rudos nuosėdos. Ore oksidinasi iki urano rūgšties:

$$2U(OH)_4 + O_2 = 2H_2UO_4 + 2H_2O.$$

Urano trioksidas — UO_3 gaunamas kaitinant iki 450° temp. kai kuriuos urano junginius:

$$(NH_4)_2UO_4 = UO_3 + 2NH_3 + H_2O;$$
$$UO_2(NO_3)_2 = UO_3 + 2NO_2 + {}^1/_2O_2.$$

Tai yra oranžiniai geltoni, amfoteriniai milteliai. Kaitinant ore, virsta U_3O_8, su vandeniu duoda urano rūgštį — H_2UO_4, su rūgštimis duoda uranilo druskas, o su šarmais — uranatus:

$$UO_3 + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2O;$$
$$UO_3 + 2NaOH = Na_2UO_4 + H_2O.$$

Urano (IV ir (VI) oksidas — U_3O_8 arba $UO_2 . 2UO_3$ yra patvariausias U oksidas. Jisai pasidaro kaitinant ore kitus U oksidus, amonio uranatą ir daugelį kitų U junginių. Tai yra tamsiai žalios arba juodos spalvos kristalinė medžiaga. 900° temp. virsta UO_2.

Urano (VI) hidroksidas arba U rūgštis — H_2UO_4 pasidaro virinant UO_3 vandenyje. Tai yra netirpi, geltona, amfoterinė medžiaga.

Uranatai — $M_2^IUO_4$ gaunami lydant UO_3 su šarmais. Vanduo juos paverčia p o l i u r a n a t a i s ($M_2O . nUO_3$):

$$2Na_2UO_4 + H_2O = Na_2U_2O_7 + 2NaOH.$$

Iš poliuranatų svarbiausieji yra d i u r a n a t a i, gaunami veikiant šarmais uranilo druskų tirpalus:

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH = Na_2U_2O_7 + 4NaNO_3 + 3H_2O.$$

Diuranatai yra netirpios medžiagos; pagal jų pavidalą uranas atskiriamas nuo kitų elementų.

Urano tetrafluoridas — UF_4 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra žali, netirpūs milteliai, lyd. temp. apie 1000°. Kaitinant ore, virsta U_3O_8.

Urano tetrachloridas — UCl_4 pasidaro šildant U arba U_3O_8 ir C mišinį chloro srovėje. Tai yra higroskopiniai, žali kristalai; lyd. temp. 567°, vir. temp. 618°. Vandenyje hidrolizinasi.

Urano tetrabromidas ir 4-jodidas yra panašus į 4-chloridą.

Uranilo chloridas — UO_2Cl_2 pasidaro šildant UO_2 chloro srovėje. Tai yra geltoni kristalai. Yra žinomas jo hidratas — $UO_2Cl_2 . 3H_2O$. Su šarminių metalų chloridais ir su organiniais šarmais duoda dvigubas $M_2^IUO_2Cl_4$ tipo druskas.

Urano heksafluoridas — UF_6 pasidaro tiesiai iš elementų, jei sistemoj esti šiek tiek chloro. Tai yra geltoni, labai lakūs, higroskopiniai kristalai. Nuo vandens virsta UOF_4, kuris su šarminių metalų fluoridais duoda kompleksines $M_3UO_2F_5$ tipo druskas.

Uranilo nitratas — $UO_2(NO_3)_2 . H_2O$ yra visų svarbiausia U druska, vartojama kitiems U junginiams gauti. Ji gaunama tirpinant azoto rūgštyje UO_3 arba U_3O_8. Tai yra geltonai žaliai fluorescuojantieji higroskopiniai kristalai, lyd. temp. 59,5°. Tirpsta ne tik vandenyje, bet taip pat alkoholyje ir eteryje. Iš konc. HNO_3 tirpalo kristalinasi $UO_2(NO_3)_2$ druska. Veikiant druskos tirpalą $(NH_4)_2CO_3$, išsiskiria nepastovios sudėties nuosėdos, tirpstančios karbonato pertekliuje. Iš to tirpalo galima iškristalinti $M_4UO_2(CO_3)_3 . nH_2O$ sudėties druską. Toji reakcija naudojama atskiriant U nuo lantanidų, Ca, Fe ir Al.

Urano sulfatas — $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ išsikristalina iš U_3O_8 tirpalo sieros rūgštyje. Tai yra žali, tirpūs kristalai. Jo tirpalai drumsčiasi, nes išsiskiria bazinės druskos. Žemiau 19,5° temp. yra patvarus oktohidratas — $U(SO_4)_2 . 8H_2O$.

Uranilo sulfatas — $UO_2SO_4 . 3H_2O$ pasidaro šildant sieros rūgštyje uranilo nitratą arba tirpinant sieros rūgštyje U_3O_8. 175° temperatūroj pasidaro bevandenė druska. Tai yra tirpi medžiaga. Vandenyje drauge su UO_2^{++} kationais duoda ir $UO_2(SO_4)_2^{--}$ anionų. Su šarminių metalų sulfatais duoda $M_2UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2$ ir $M_4UO_2(SO_4)_3$ tipų dvigubas druskas.

Urano disulfidas — US_2 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra juodai pilki, blizgantieji kristalai. Tirpsta rūgštyse. Kaitinant ore, virsta U_3O_8.

Uranilo sulfidas — UO_2S pasidaro veikiant amonio sulfidu uranilo druskų tirpalus. Tai yra ruda, rūgštyse tirpi medžiaga. Drėgname ore virsta H_2UO_4.

Uranilo acetatas — $UO_2(CH_3COO)_2\ 2H_2O$ pasidaro tirpinant U rūgštį arba UO_3 acto rūgštyje. Tai yra mažai tirpi, geltonai žalia, fluorescuojanti medžiaga. 110° temperatūroj atskelia vandenį, o 275° temp. skyla į UO_3. Su šarminių metalų acetatais duoda $MUO_2(CH_3COO)_3$ tipo dvigubas druskas.

Iš analizės. Kadangi visi urano junginiai turi Ra, tai U identifikuojamas nustatant radioaktingumą. Chemiškai identifikuojant ir atskiriant U, naudojamasi jo junginių tirpumu amonio karbonate. Kartais U atskiriamas nuo kitų elementų tirpinant uranilo nitratą eteryje. Kiekybiškai U nustatomas nusodinant jį amonio uranato arba uranilo fosfato pavidalu. U pasveriamas U_3O_8, UO_2 arba uranilo pirofosfato pavidalu. Nustatant U tūrio būdu, šešiavalentis U redukuojamas ir po to titruojamas permanganatu.

X. SEPTINTOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Septintąją grupę sudaro 7 elementai suskirstyti į dvi pagrupes. Pagrindinei pagrupei priskiriami fluoras, chloras, bromas ir jodas, o šalutinei — manganas, mazuris ir renis. Pagrindinės pagrupės elementai dažnai vadinami halogenais. Kadangi fluoras savo ypatybėm skiriasi nuo kitų halogenų, tai septintosios grupės schema atrodo taip:

9. F (19,0) fluoras

17. Cl (35,46) chloras
35. Br (79,92) bromas
53. J (126,92) jodas

25. Mn (54,93) manganas
43. Ma (98) mazuris
75. Re (188,7) renis

Aukščiausias grupės elementų valentingumas yra 7. Pagrindinę pagrupę sudaro metaloidai, o šalutinę — metalai. Abiejų pagrupių elementų savumai yra labai skirtingi, nes septintoji grupė yra kraštinė periodinės elementų sistemos grupė. Tuo atžvilgiu septintoji grupė yra panaši į pirmąją.

Pagrindinė pagrupė. Tą pagrupę sudaro 4 elementai (halogenai). Svarbiausieji halogenų savumų rodikliai duoti 44 lent. Visi jie yra tipingi ir labai aktingi metaloidai.

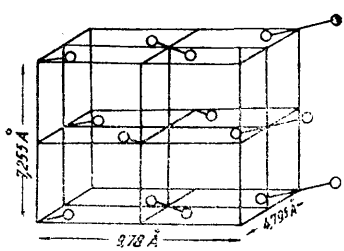
44 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Lyd. šil.	Garav. šil.	Valent.
				kkal. g — atom.		
F	1,108 (skystas)	— 223°	— 187,9°	0,17	0,8	I
Cl	1,57 (skystas)	— 102,4°	— 34°	0,81	2,2	I, III, IV, **V, VII**
Br	3,14	— 7,3°	— 58,8°	1,76	3,82	I, III, **V**
J	4,942	113,7	184,5°	2,0	7,45	I, III, **V, VII**

Visi jie dujų būsenoj žemesnėse temperatūrose turi dviatomines molekules. Halogenai lengvai virsta 1-valenčiais neigiamais ionais, kurių junginiai su stipriais elektroteigiamais elementais turi druskų pobūdį, o junginiai su vandeniliu yra rūgštys. Halogenai, išskiriant fluorą, gali atiduoti elektronus, virsti teigiamais, įvairaus valentingumo ionais ir reaguoti su metaloidais. Halogenų (kaip metaloidų) aktingumas mažėja didėjant atominiam numeriui; todėl mažesnio atominio numerio halogenas išstumia didesnio atominio numerio halogeno neigiamus ionus. Tuo būdu palaidas fluoras išstumia Cl^-, Br^- ir J^-, palaidas chloras išstumia Br^- ir J^-, o palaidas bromas išstumia J^-. Kai halogenas yra teigiamas (kaip metalas), tai išstūmimas vyksta priešinga linkme:

$$Cl_2 + 2J^- = 2J + 2Cl^-;$$
$$J_2 + 2ClO_3^- = Cl_2 + 2JO_3^-.$$

Tatai paaiškina halogenų elektroninę struktūrą (žr. II sk., 3 psk.). Mažesnio atominio numerio halogenas stipriau pritraukia elektronus negu didesnis atomas, nes mažesnio atomo branduolys yra arčiau laukujų elektronų. Todėl mažesnio atominio numerio halogenas atima elektronus iš didesnio. Taip pat aiškinamas ir halogenų aktingumo nevienodumas.



46 pav. Jodo gardelė

Kaip, aplamai, esti pagrindinėse pagrupėse, taip ir čia fluoras užima ypatingą padėtį ir išsiskiria iš kitų halogenų. Visų pirma fluoras beveik nebūna teigiamo valentingumo. HF žymiai mažiau elektroliškai disocijuoja už kitus halogenų vandenilius ir yra linkęs sudaryti hidrodruskas — M^IHF_2. Fluoridų tirpumas yra dažnai kitoks negu kitų halogenidų. Žemės šarminių metalų chloridai, bromidai ir jodidai gerai tirpsta, o fluoridai mažai tetirpsta. AgCl, AgBr, AgJ yra netirpūs, o AgF — tirpus.

Žemės šarminių metalų halogenidų tirpumas mažėja, o sidabro halogenidų tirpumas didėja, mažėjant halogeno atominiam numeriui.

Halogenai gamina ir tarpusavius junginius. Tų junginių molekulės yra juo didesnės, juo skirtingesni halogenai. Kai kurie metalų halogenidai prijungia palaidus halogenus pasidarant polihalogenidams, pvz. KJ_2, KJ_3 ir kiti.

Kietų halogenų elementarinės gardelės yra molekulinės, kuriose atomų nuotoliai yra šie: Cl ⟷ Cl = 1,82° Å (185° temp.), Br ⟷ Br = 2,27 Å (—150° temp.), J ⟷ J = 2,7 Å (kamb. temp.).

Šalutinė pagrupė. Svarbiausi tos pagrupės elementų savumų rodikliai duoti 45 lent. Svarbiausias elementas čia yra manganas, nes kiti du jo homologai yra labai reti. Mangano panašumas į halogenus, ypač į chlorą, išryškėja jo aukščiausio (VII) valentingumo junginiuose. Tuo būdu Mn_2O_7 yra panašus į Cl_2O_7, $HMnO_4$ — į $HClO_4$ ir t. t. Žemesnio valentingumo junginiuose Mn (ir palaidas) yra panašus į savo dešinįjį kaimyną — geležį.

45 lent.

	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Valent.
Mn	7,3	1245°	1900°	I, II, III, IV, VI, VII
Ma	11,5	apie 2000°		panašiai
Re	20,9	apie 3150°		į manganą

2. FLUORAS

Jau 1810 m. buvo įtarta esant HF rūgštyje panašų į chlorą elementą, bet dėl nepaprasto fluoro aktingumo dar ilgai nepavyko tatai įrodyti. Išskirtas fluoras sureaguodavo su vandeniu arba su indo sienelėmis. 1886 m. Muasanas gavo palaidą fluorą elektrolizindamas platininiame aparate KF tirpalą suskystintame HF.

Fluoras randamas gamtoje fluorito — CaF_2, kriolito — Na_3AlF_6 ir apatito — $Ca_5(PO_4)_3(Cl, F)$ pavidalu. Kai kuriuose žinduolių kauluose, ypač dantyse, taip pat yra fluoro apatito. Fluorito yra Užbaikalėje, Vidurinėje Azijoje ir kitur.

Gavimas. Fluoras duodasi išskiriamas iš junginių tik elektrolitiškai redukuojant. Elektrolizei imama sulydyti KF . HF, KF . 2HF arba KF . 3HF ir elektrolizinama vario, nikelio arba platinos induose. Patsai indas paimamas katodu, o grafitas — anodu. Anodas atskiriamas diafragma, kad prie katodo atsipalaiduojantis vandenilis nesureaguotų su fluoru.

Savumai. Fluoras yra bespalvės ploname sluoksnyje ir žalsvai gelsvos storame, aštraus kvapo dujos, lyg. sv. (oro atžvilgiu) 1,32. 187,9° temperatūroje suskystėja į gelsvą skystį, lyg. sv. 1,108. Fluoras stingsta — 223° temperatūroje. Fluoras yra nepaprastai aktinga medžiaga. Jis reaguodamas virsta bespalviu F^-. Sumaišytas su vandeniliu jisai sprogsta. Kambario temperatūroje jungiasi su Br, J, S, P, As, Sb, B, Si, C ir daugeliu metalų. Kai kurie metalai, pvz. varis, kambario temperatūroje reaguoja tik iš paviršiaus su fluoru, nes pasidaręs fluoridas izoliuoja metalą nuo tolesnio fluoro veikimo; bet kaitinant, reaguoja net tokie metalai, kaip Au ir Pt. Fluoras suardo daugelį medžiagų, pvz. stiklą, kvarcą, porcelianą (atima silicį), H_2S, NH_3 ir kitas. Jis smarkiai veikia ir kitų halogenų vandenilius. Iš vandens išstumia deguonį iš dalies ozono pavidalu.

Visos suminėtos fluoro reakcijos vyksta dėl jo palinkimo virsti neigiamu ionu. Tik su deguoniu ir azotu fluoras tiesiai nereaguoja; bet jei tie elementai yra neigiamų ionų pavidalu, tai fluoras taip pat lengvai atima jų elektronų perteklių ir palieka juos palaidus.

Vartojimas. Palaidas fluoras vartojamas tik išimtinais atvejais mokslo darbams. Fluoro junginiai yra dažnai vartojami. CaF_2 dedamas norint sumažinti įvairių mišinių lydymosi temperatūrą (metalurgijoj, emalėms). Kriolitas — Na_3AlF_6 vartojamas aliuminiui gaminti, elektrolizinant jame ištirpusį Al_2O_3. Fluoro vandenilis — HF vartojamas silikatų analizėje siliciui išlėkdinti (SiF_4).

Fluoro junginiai. Fluoras savo junginiuose esti vienvalenčio, bespalvio iono pavidalu. Svarbiausias jo junginys yra HF, iš kurio išvedami visi kiti fluoro junginiai, aptarti aprašant kitų elementų junginius.

Fluoro vandenilis — HF gaunamas šildant CaF_2 su konc. sieros rūgštimi arba kaitinant hidrofluoridus platinos ar švino inde:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF;$$
$$KHF_2 = KF + HF.$$

Žemiau 19,54° HF yra bespalvis, judrus, rūkstąs skystis, o aukštesnėje temperatūroje — bespalvės dujos. Ne aukštose temperatūrose HF yra polimerintas, bet jau arti 100° temp. beveik visiškai suskyla į paprastas HF molekules. Skystas HF yra nelaidus elektrai. Jį galima laikyti Ag, Cu ar plieniniuose induose. HF kambario temperatūroje minšta (tirpsta) su vandeniu, gamindamas vadinamąją fluoro vandenilio rūgštį. HF rūgštis tirpina daugelį metalų, atpalaiduodama vandenilį. Ji ardo stiklą ir silikatus, nes pasidaro lakus SiF_4. Visiškai sausas arba suskystintas HF stiklo neėda. HF neveikia Au ir Pt, o šviną veikia tik iš paviršiaus. HF rūgštis laikoma ir su ja dirbama platinos, švino arba gutaperčos induose. Paprastiems darbams kambario temp. galima naudoti ir iš vidaus gerai parafinuotą stiklo indą. Atmosferos spaudime HF rūgštis verda pastovioje 120° temperatūroje (35, 37% HF). Dažniausia vartojama HF rūgštis yra 40% (lyg. sv. 1,130); ji skleidžia aštraus kvapo, ėdančius odą, nuodingus garus. Todėl visi darbai su HF turi būti atliekami traukos spintoje. Esdami stiklą HF garai padaro blausų (matinį) paviršių, o HF tirpalas — skaidrų. HF yra, palyginti, silpna rūgštis. Vykstant disocijacijai:

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-,$$

pasidariusieji F^- ionai prisijungia prie nedisocijuotų molekulių ir pasidaro HF_2^- ionai:

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-.$$

1 N tirpale apie 10% fluoro yra HF_2^- ir apie 1% F^- pavidalu. Koncentruotame tirpale nusistato didžiąja dalimi tokia pusiausvyra:

$$2HF \rightleftarrows H^+ + HF_2^- \text{ arba}$$
$$2HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HF_2^-.$$

HF rūgštimi rašoma ant stiklo (išėsdinama); ja pašalinami silicio junginiai, dezinfekuojamos mielės, konservuojami anatomijos preparatai ir pan.

Fluoridai gaunami veikiant metalus, jų oksidus arba hidroksidus HF rūgštimi. Be to, netirpūs fluoridai pasidaro mainų reakcijose atitinkamo metalo druskų su tirpiu fluoridu. Daugelis fluoridų lengvai duoda kompleksines druskas su tirpiais fluoridais, o šarminių metalų fluoridai lengvai duoda hidrodruskas su HF rūgštimi. Šarminių metalų ir amonio fluoridai yra tirpūs, žemės šarminių metalų — netirpūs. Iš kitų metalų netirpių fluoridų paminėtini: HgF, CuF, AuF ir PbF_2. Pažymėtina, kad sidabro fluoridas yra tirpus, nors kiti sidabro halogenidai yra netirpūs. Metaloidų fluoridai yra daugumoje lakūs, nuo vandens skylantieji, junginiai. Metalų fluoridus skaido konc. sieros rūgštis, o lakios rūgštys jų neveikia. Plačiau vartojami yra gamtoj randami CaF_2 ir Na_3AlF_6. Kalcio fluoridas pažemina mišinio lydymosi temperatūrą; todėl jį vartoja emalėms gaminti. Sulydytame kriolite — (Na_3AlF_6) tirpsta Al_2O_3, jis vartojamas aliuminiui gauti elektrolizės būdu.

Deguonies difluoridas OF_2 pasidaro veikiant fluoru prask. NaOH tirpalą:

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + OF_2.$$

Tai yra bespalvės aštraus kvapo, ėdančios dujos, vir. temp. —144,8°, lyd. temp. — 223,8°. OF_2 yra mažiau aktingas negu fluoras. Kambario temp. su H_2O reaguoja lėtai, stiklo neėda. Jo mišinys su H_2O garais pašildytas arba apšviestas sprogsta:

$$OF_2 + H_2O = O_2 + 2HF + 74{,}8 \text{ kkal}.$$

Yra nustatyta, kad F atomai OF_2 molekulėje sudaro 100,6° kampą, panašiai į H atomus H_2O molekulėje. O ir F nuotolis molekulėje yra 1,41 Å. Yra žinomas labai nepatvarus O_2F_2 junginys, pasidarantis reaguojant elementams tylių elektros išlydžių įtakoje.

Iš analizės. Fluoridai identifikuojami vadinamąja stiklo „ėsdinimo" reakcija. Sieros rūgštimi išstumtas HF ardo (ėda) stiklą, jei tiriamoje medžiagoje nėra silikatų. Esant silikatų, HF neduoda stiklo ėsdinimo reakcijos, nes pasidaręs SiF_4 stiklo neėda. Todėl, esant silikatų, HF identifikuojamas iš SiF_4 hidrolizės produkto — H_2SiO_3 pasidarymo.

Kiekybiškai fluoridai (F^-) nustatomi pasveriant juos netirpaus CaF_2 pavidalu.

3. CHLORAS

Pirmą kartą palaidas chloras buvo gautas 1774 m. oksidinant druskos rūgštį mangano dioksidu. Iš pradžių buvo manoma, kad chloras turi deguonies, bet, nepavykus atskelti iš chloro deguonį, jisai pradėtas (1810 m.) laikyti elementu.

Dideli chloro kiekiai randami gamtoj chloridų pavidalu (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$). Daug natrio chlorido (žr. natrį) yra ištirpusio jūrų vandenyse ir, be to, jis sudaro kai kuriose žemės vietose didžiulius klodus.

Gavimas. Laboratorijose chloras gaunamas oksidinant druskos rūgštį (šildant) mangano dioksidu arba kalio permanganatu:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2;$$
$$16HCl + 2KMnO_4 = 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2.$$

Pramonėje chloras gaunamas regeneruojant $MnCl_2$. $MnCl_2$ tirpalas maišomas su $Ca(OH)_2$, pučiant orą:

$$MnCl_2 + 2Ca(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = CaOMnO_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Dvigubas $CaO \cdot MnO_2$ junginys vėl imamas HCl oksidinti:

$$CaOMnO_2 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2.$$

Tuo būdu oro deguonis ne tiesiai panaudojamas HCl oksidinti.

Pagal kitą pramonėje žinomą būdą HCl oksidinimui tiesiai panaudojamas oro deguonis. Druskos rūgšties garų ir oro mišinys leidžiamas 450° temp. per molio gabalus, įmirkytus $CuCl_2$ tirpalu (katalizatorius):

$$2HCl + {}^1/_2O_2 = H_2O + Cl_2.$$

Dabartiniu metu dideli chloro kiekiai gaunami kaip pašalinis produktas palaido natrio ir NaOH gamyboj elektrolizinant NaCl.

Savumai. Chloras yra geltonai žalios dujos, ėdančios gleivinę ir kvėpavimo takus. Įkvėpuoti didesni chloro kiekiai sukelia mirtiną plaučių uždegimą. Chloro vir. temp. — 34°, lyd. temp. — 102,4°, krit. temp. 143,5°. Tatai yra nepaprastai aktingas metaloidas, mažai atsiliekąs nuo fluoro. Chloras lengvai pakeičia vandenilį sočiuose angliavandeniliuose ir prisijungia prie nesočiųjų:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl;$$
$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClH_2C—CH_2Cl.$$

Cl_2 suardo (nuspalvina) organinius dažus. Jungiasi (drėgnas) beveik su visais metalais, net su platina. Su deguoniu gamina nepatvarius oksidus. Nušviestas chloro mišinys su vandeniliu, sprogsta. Vandenyje žymiai tirpsta (20° temp. 2,3 tūriai Cl_2 — tūryje vandens) ir gamina hidratą $Cl_2 . 6H_2O$. Žalsvai geltoni hidrato kristalai pasidaro leidžiant chlorą į ledu aušinamą vandenį. Hidratas yra patvarus ne aukščiau 9,6° temp. Chloras iš dalies reaguoja su vandeniu:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl.$$

Pasidariusi hipochoritinė rūgštis yra nepatvari; šviesa pagreitina jos skilimą:

$$HClO = HCl + {}^1/_2O_2.$$

Vartojimas. Palaidas chloras vartojamas chloro kalkėms — $CaOCl_2$ ir daugeliui organinių ir neorganinių chloro junginių gaminti. Nemažai chloro suvartojama geriamam vandeniui chloruoti, norint pašalinti ligų sukėlėjus. Panašiu tikslu chloruojamas ir įmonių atmatinis vanduo, norint pašalinti jo nemalonų kvapą ir pūvančias medžiagas. Alavui regeneruoti arba alavui surinkti nuo alavuotų geležinių dirbinių taip pat vartojamas chloras. Chloro junginiai yra vieni plačiausiai vartojamų junginių.

Chloro junginiai. Būdingi chloro junginiai yra chloridai, kuriuose chloras yra Cl^- pavidalu. Tačiau yra žinoma daug chloro junginių, kuriuose jis yra kintamo teigiamo valentingumo (1, 3, 5 ir 7). Teigiamas chloras paprastai sudaro anioną drauge su deguoniu. Chloro ionai yra bespalviai.

Chloro vandenilis — HCl gaunamas veikiant NaCl sieros rūgštimi:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \text{ (žemoj temp.)};$$
$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl \text{ (kaitinant)}.$$

Pramonėje HCl gaunamas deginant vandenilį chloro atmosferoje:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 43{,}8 \text{ kkal}.$$

Pirmasis būdas taip pat tebėra plačiai naudojamas.

HCl yra bespalvės, aštraus kvapo, tirpios dujos; vir. temp. — 84,9°, lyd. temp. — 114,8°, krit. temp. 51,3°, garavimo šilima

g-mol 3,85 kkal, lyg. sv. (skysto) 1,187. Suskystintas HCl reaguoja tik su kai kuriais metalais, bet nereaguoja su oksidais, sulfidais ir karbonatais. HCl dujos aukštoje temperatūroje reaguoja su metalais, atsipalaiduojant vandeniliui. Su oro deguoniu vyksta reakcija tik veikiant katalizatoriams:

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2.$$

Vanduo absorbuoja daug HCl (450 tūrių) virsdamas druskos rūgštimi. Aušinant tirpalą, išsikristalina hidratai: $HCl.3H_2O$ (lyd. temp. — 24,9°), $HCl.2H_2O$ (lyd. temp. — 17,6°) ir $HCl.H_2O$ (lyd. temp. — 15,3°). HCl neblogai tirpsta alkoholyje, eteryje ir kituose skysčiuose. Suskystintas HCl tirpina daugelį medžiagų, pvz. alkoholį, eterį ir t. t.

HCl vartojamas druskos rūgščiai gaminti, be to, junginių kondensacijai ir kartais kaip vandens atėmėjas.

Druskos arba chloro vandenilio rūgštis. HCl vandeninis tirpalas vadinamas druskos rūgštimi. Atmosferos spaudime ir 0° temperatūroj vandenyje ištirpsta 45,4%, o 15° temp. — 42,7% HCl. Šildant sotų HCl tirpalą, iš pradžių lekia HCl, kol pasidaro pastovios 20,24% sudėties tirpalas, verdantis 110° temp. Šildant praskiestus tirpalus, iš pradžių lekia vanduo, kol pasidaro pastovios virimo temperatūros tirpalas. Tačiau pastovioj temperatūroj verdančio tirpalo sudėtis priklauso nuo spaudimo. Druskos rūgšties koncentracija nustatoma iš lyg. sv.:

lyg. sv. (15°)	1,060	1,124	1,16	1,19	
	12,2	24,8	31,5	37,2%	HCl.

Gryna druskos rūgštis yra bespalvis skystis. Konc. rūgštis (virš 24% HCl) atpalaiduoja HCl ir rūksta ore. Techniška rūgštis esti paprastai nuo $FeCl_3$ priemaišų geltonos spalvos. Druskos rūgštis yra viena stipriausių rūgščių. Jos elektrolitinę disociaciją lemia H^+ ir Cl^- jonų hidratacija:

$$HCl = H^+ + Cl^- - 328{,}6 \text{ kkal}$$
$$H^+ + H_2O + aq = H_3O^+ . aq + 250 \quad ,,$$
$$Cl^- + aq = Cl^- . aq + 96{,}9 \quad ,,$$
$$HCl + H_2O + aq = Cl^- . aq + H_3O^+ . aq + 17{,}4 \text{ kkal.}$$

Druskos rūgštis tirpina daugelį metalų, jų oksidų, hidroksidų ir karbonatų. Dideli jos kiekiai suvartojami metalų chloridams gauti, ji yra vienas dažniausiai vartojamų reagentų laboratorijose, ji pritaikoma taip pat įvairiose pramonės šakose ir medicinoje.

Chloridai gaunami tiesiog iš elementų arba tirpinant palaidus metalus, oksidus, hidroksidus arba karbonatus druskos rūgštyje. Daugumas metalų chloridų tirpsta vandenyje. Iš netirpių chloridų paminėtini — AgCl, HgCl, CuCl, AuCl ir mažai tirpus $PbCl_2$. Metalų chloridai yra kietos, o metaloidų — skystos (kartais dujiškos) medžiagos. Kai kurių mažai metalinių metalų chloridai ($SnCl_4$, $AsCl_3$, $SbCl_5$) yra skysti, į druskas nepanašūs. Chloridų lakumas didėja su chloro atomų kiekiu, t. y. su chlorą prijungiančio elemento valentingumu. Šarminių ir žemės šarminių metalų chloridų vandeniniai tirpalai yra neutralūs, o kitų metalų chloridų tirpalai yra rūgštūs (hidrolizė). Tirpūs chloridai mažai tetirpsta HCl tirpale (bendras ionas), o netirpūs chloridai žymiai geriau tirpsta, nes pasidaro tirpūs prijungimo produktai, pvz. $HAgCl_2$, $HCuCl_2$ ir t. t. Metalų chloridai, išskiriant $HgCl_2$, tirpaluose gerai skyla ionais.

Chloro oksidai yra endotermiški junginiai. Yra žinomi keturi chloro oksidai, būtent: Cl_2O, ClO_2, ClO_3 ir Cl_2O_7. Be to, žinomos keturios chloro rūgštys, kurių tik dvi išvedamos iš oksidų (HClO ir $HClO_4$).

Chloro monoksidas — Cl_2O pasidaro leidžiant Cl_2 į sausą, aušinamą (0° temp.) HgO:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Tai yra geltonai rudos, nemalonaus kvapo, kvėpavimo takus ėdančios dujos, vir. temp. 3,8°. Skystas Cl_2O yra raudonai rudos spalvos. Cl_2O yra endoterminis junginys, pakaitintas skyla sprogdamas:

$$Cl_2O = Cl_2 + {}^1/_2O_2 + 24{,}7\ kkal.$$

Lengvai tirpsta vandenyje pasidarant HClO:

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO.$$

Chloro dioksidas — ClO_2 pasidaro veikiant konc. H_2SO_4 kalio chloratą arba veikiant prask. H_2SO_4 kalio chlorato ir oksalo rūgšties mišinį:

$$KClO_3 + H_2SO_4 = HClO_3 + KHSO_4;$$
$$3HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2ClO_2;$$
$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2 + 2ClO_2.$$

Tai yra žalsvai geltonos, aštraus kvapo, sprogstamos dujos; vir. temp. 9,9°, lyd. temp. — 76°. ClO_2 yra endoterminis junginys, pašildytas arba paliestas degių medžiagų, sprogsta:

$$ClO_2 = {}^1/_2Cl_2 + O_2 + 26{,}3 \text{ kkal}.$$

Vandenyje gerai tirpsta. Jo tirpalai tamsoje lėtai skyla pasidarant chloro rūgšties ir chlorido ionams. Kaip tarpinis produktas pasidaro ir hipochlorito ionų. Chlorido ionai ir, ypač, šarmai pagreitina skilimą:

$$2ClO_2 + 2OH^- = ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O.$$

Chloro trioksidas — ClO_3 pasidaro veikiant šviesa suskystintą ClO_2 arba reaguojant ozonui su ClO_2. Tai yra tamsiai raudonas, rūkstąs skystis; lyg. sv. 1,65, lyd. temp. — 1°. Kambario temperatūroj jis yra gana patvarus, bet paliestas organinių medžiagų (kartais net nuo vandens), sprogsta.

Chloro heptoksidas — Cl_2O_7 pasidaro atimant vandenį fosforo pentoksidu iš perchloro rūgšties:

$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3.$$

Tai yra bespalvis aliejaus išvaizdos, lakus skystis, vir. temp. 83°. Jis sprogsta nuo liepsnos, smūgio ir nuo jodo. Kambario temperatūroj nereaguoja su popieriu, medžiu, S, P ir pan. Iš lėto reaguoja su šaltu vandeniu virsdamas $HClO_4$.

Hipochloritinė rūgštis — HClO pasidaro reaguojant Cl_2 su H_2O:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HOCl.$$

Pridėjus HgO, pašalinami vandenilio ir chloro ionai ($HgCl_2$ mažai tedisocijuoja!) ir pusiausvyra slenka dešinėn:

$$HgO + 2H^+ + 2Cl^- = HgCl_2 + H_2O.$$

Tuc būdu, leidžiant Cl_2 į vandenyje suspenduotą HgO, gaunamas palyginti, konc. HClO tirpalas:

$$2Cl_2 + H_2O + HgO = 2HClO + HgCl_2.$$

Tai yra labai silpna, nepatvari rūgštis ($K = 10^{-8}$). Jos gelsvi, savotiško kvapo (chloro kalkių) tirpalai skyla, ypač šviesoje, pasidarant deguoniui ir chloro rūgščiai:

$$HClO = HCl + O;$$
$$HClO + 2O = HClO_3.$$

Hipochloridai pasidaro greta chloridų leidžiant Cl_2 į stiprių šarmų tirpalus:

$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O.$$

Jie pasidaro ir elektrolizinant šarmų tirpalus neatskirtais vienas nuo kito elektrodais. Hipochloritų ir chloridų mišiniai vartojami balinimui. Jie gaunami leidžiant Cl_2 į šarminių metalų karbonatų tirpalus:

$$2Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2NaHCO_3 + NaOCl;$$
$$NaOCl + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2HOCl.$$

Gryni hipochloritai gaunami neutralinant hipochloritinės rūgšties tirpalus. Atsargiai garinant hipochloritų tirpalus, gaunami jų kristalohidratai. Hipochloritai yra stiprūs oksidintojai, jie vartojami balinimui.

Chloritinė rūgštis — $HClO_2$ ir chloritai. $HClO_2$ pasidaro kaip tarpinis produktas, reaguojant ClO_2 su H_2O. Tai yra labai nepatvari medžiaga. Jos druskos (chloritai) vandens tirpaluose yra patvaresnės. Chloritai pasidaro greta chloratų veikiant šarmus chloro dioksidu:

$$2ClO_2 + 2OH^- = ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O.$$

Grynas chloritas gaunamas maišant ClO_2 ir Na_2O_2 tirpalus:

$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2.$$

Chloritų tirpalai yra stiprūs oksidintojai, o kieti chloritai sprogsta nuo smūgio arba kaitinant.

Chloro rūgštis — $HClO_3$ pasidaro skylant hipochloritinei rūgščiai. Ji gaunama veikiant prask. sieros rūgštimi $Ba(ClO_3)_2$. Jos bespalvius tirpalus

galima sukoncentruoti vakuume iki 40%. Didesnės koncentracijos tirpalai skyla. $HClO_3$ lengvai atiduoda deguonį reduktoriams. Ji yra stipri rūgštis, 1 N tirpale (18° temp.) 79% rūgšties yra suskilusi į ionus.

Chloratai pasidaro skylant hipochloritams vandenyje arba leidžiant chlorą į šiltus šarmų tirpalus bei elektrolizinant šiltus chloridų tirpalus:

$$3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-;$$
$$3Cl_2 + 6OH^- = ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O.$$

Chloratai yra bespalvės, tirpios medžiagos. Sausi chloratai yra patvarūs. Chloratų tirpalai yra silpnesni oksidintojai už hipochloritus. Kaitinami chloratai atskelia deguonį:

$$4M^IClO_3 = M^ICl + 3M^IClO_4;$$
$$M^IClO_4 = M^ICl + 2O_2.$$

Chloratai yra augalams nuodingi.

Perchlorinė rūgštis — $HClO_4$ gaunama veikiant konc. H_2SO_4 kalio perchloratą:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4.$$

Bevandenė rūgštis destiliuojasi vakuume neskildama. Tai yra bespalvis, judrus, ore rūkstąs skystis, lyd. temp. — 112°. Ji yra viena stipriausių rūgščių ir patvaresnė už kitas deguonines chloro rūgštis. Kaitinama nusidažo rudai raudona spalva ir pagaliau sprogsta. Degias medžiagas, kaip medį ir popierį, ji uždega su sprogimu. Odoje padaro sunkiai gyjančias žaizdas. Su vandeniu minšta bet kuriais santykiais duodama įvairius hidratus; $HClO_4 . H_2O$ lyd. temp. 50°. Konc. $HClO_4$ tirpalai yra tiršti, į konc. H_2SO_4 panašūs, skysčiai. Vandeniniai $HClO_4$ tirpalai yra patvarūs, 72% rūgštis verda pastovioj 203° temperatūroj. $HClO_4$ vartojama kaip reagentas, atskiriant K nuo Na, identifikuojant Cd ir kitur.

Perchloratai yra visų patvariausi deguoniniai chloro junginiai. Kaitinant jie atskelia deguonį ir virsta chloridais. Dauguma perchloratų gerai tirpsta vandenyje; iš mažiau tirpių paminėtini K, Rb, Cs ir amonio perchloratai. Perchloratai gaunami tirpi-

nant metalus, oksidus, hidroksidus bei karbonatus perchloro rūgštyje arba kaitinant chloratus:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl.$$

Perchloratai vartojami raketų gamyboje. Įsidėmėtina, kad jie yra augalams nuodingi.

Chloro fluoridas — ClF pasidaro tiesiai iš elementų 250° temperatūroj. Tai yra nepaprastai aktingos, beveik bespalvės dujos; vir. temp.— 100,1°, lyd. temp. — 155,6°. Jis ėda stiklą gamindamas sprogstančius chloro oksidus. Su metalais reaguoja lengviau už palaidą fluorą.

Chloro trifluoridas — ClF_3 pasidaro veikiant ClF palaido fluoro perteklium. Tai yra lengvai suskystinamos, nepaprastai aktingos dujos; vir. temp. 12,1°, lyd. temp. — 82,6°. Stiklinė vata, MgO, CaO ir Al_2O_3 jame užsidega.

Iš analizės. Chloridai identifikuojami pasidarant AgCl nuosėdoms, netirpioms prask. rūgštyse (su $AgNO_3$). Kai yra Cl^-, Br^-, ir J^- drauge, analizuojama medžiaga sumaišoma su $K_2Cr_2O_7$ ir konc. H_2SO_4, o atsipalaiduojantis CrO_2Cl_2 sulaikomas šarmais; aptiktas Cr yra Cl^- buvimo įrodymas.

Kiekybiškai chloridai nustatomi pasveriant AgCl pavidalu arba nutitruojant $AgNO_3$.

Hipochloritai atpažįstami iš chloro kvapo, parūgštinant tirpalą arba iš dažų blukinimo (baltinimo). Su $AgNO_3$ jie duoda taip pat AgCl nuosėdas, nes iš pradžių pasidaręs AgOCl suskyla.

Kiekybiškai hipochloritai nustatomi titruojant arsenitine rūgštimi.

Chloratai ir perchloratai su $AgNO_3$ neduoda nuosėdų. Chloratai redukuojami ($Zn + H_2SO_4$) iki chloridų ir po to identifikuojami ir nustatomi.

Perchloratai atpažįstami iš mažai tirpaus $KClO_4$.

4. BROMAS

Bromas atrastas 1826 m. sūdomosios druskos kristalinimo likučiuose ir tuojau pažintas kaip chloro ir jodo analogas.

Bromo junginiai randami gamtoje drauge su chloro junginiais. Jūrų vandenyse ir akmeninės druskos kloduose bromas sudaro $^1/_{200}$ chloro svorio.

Palaidas bromas gaunamas išstumiant jį chloru iš bromidų tirpalų:

$$Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + 2Br.$$

Bromidų tirpalai (drauge su chloridais) gaunami kristalinant NaCl, nes chloridų tirpumas yra mažesnis.

Savumai ir vartojimas. Bromas yra tamsiai rudas, aštraus, nemalonaus kvapo, sunkus skystis; lyg. sv. 3,187 (0°), vir. temp. 58,8°, lyd. temp. — 7,3°. Kietas bromas sudaro rudą kristalinę masę. Bromo garai yra raudonai rudi. Jis smarkiai ardo kvėpavimo takus ir yra pavojingas net mažose koncentracijose; odoje padaro labai skausmingas žaizdas.

Cheminiai bromo savumai yra panašūs į chloro, bet bromas yra mažiau aktingas. Su daugeliu elementų bromas tiesiai jungiasi (P, As, Sb, Sn), net Au lengvai virsta $AuBr_3$; Pt bromas neveikia. Metalinis Na (priešingai kaliui) net 200° temperatūroj mažai tereaguoja su bromu. Bromas veikia organines medžiagas pakeisdamas vandenilį arba jį prisijungdamas (kaip chloras). Su krakmolo kleisteriu jis duoda oranžiniai rudą prijungimo produktą. Bromas tirpsta vandenyje santykiu 3,5 : 100, o žemiau 6° temp. sudaro hidratą — $Br_2 . 10H_2O$. Šviesos veikiamas vandeninis Br tirpalas atpalaiduoja deguonį:

$$2Br + H_2O = HOBr + HBr;$$
$$HOBr = HBr + {}^1/_2O_2.$$

Atominis bromas gaunamas tokiu pat būdu kaip ir atominis chloras, bet atominis bromas, susidūręs su bet kokia medžiaga, susijungia į Br_2 molekules.

Bromas vartojamas daugeliui neorganinių ir organinių junginių gaminti. Laboratorijose oksidinimo reikalams bromas dažnai imamas vietoj chloro. Bromas pritaikomas ir dezinfekcijai.

Bromo junginiai. Bromas savo junginiuose esti dažniausiai vienvalentis neigiamas (bromidai), vienvalentis teigiamas (hipobromitai) ir penkiavalentis teigiamas (bromatai). Kitokio valentingumo bromo junginiai yra labai nepatvarūs ir mažai teištirti; tatai ypač tinka bromo oksidams. Bromo junginiai yra labai panašūs į atitinkamus chloro junginius.

Bromo vandenilis — HBr gaunamas veikiant vandeniu fosforo bromidą (hidrolizė) arba veikiant metalų bromidus pusiau praskiesta H_2SO_4 (konc. H_2SO_4 iš dalies suardo HBr):

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr;$$
$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr.$$

Pirmoji reakcija vykdoma lašinant bromą į vandeniu apipiltą raudonąjį fosforą. HBr yra bespalvės, labai panašios į HCl, dujos; vir. temp. — 66,8°, lyd. temp. — 86,9°, krit. temp. 91°. HBr labai gerai tirpsta vandenyje (600 tūrių 0° temp.) ir žemose temperatūrose gamina visą eilę kristalinių hidratų, pvz. $HBr \cdot 4H_2O$ lyd. temp. — 56°, $HBr \cdot 3H_2O$ lyd. temp. — 48°, $HBr \cdot 2H_2O$ lyd. temp. — 11,3° ir $HBr \cdot H_2O$ (skyla — 28,5° temp. 1 at spaudime). Destiliuojant HBr tirpalą, pasiekiama 48% koncentracija. Šviesoj būdami HBr tirpalai iš lėto atskelia bromą ir nusidažo rusva spalva. HBr vandeninis tirpalas yra stipri rūgštis. Bromo vandenilio rūgštis gaminama, dedant BaS į bromo ir vandens mišinį:

$$4Br_2 + 4H_2O + BaS = BaSO_4 + 8HBr.$$

Reakcijai pasibaigus, HBr tirpalas nudestiliuojamas.

Bromidai gaunami tiesiai iš elementų, be to, tirpinant oksidus, hidroksidus arba karbonatus HBr rūgštyje. Bromidų savumai yra panašūs į atitinkamų chloridų savumus. Šarminių metalų, amonio, kalcio ir kai kurių kitų metalų bromidai vartojami medicinoje, o AgBr — fotografijoje (žr. sidabrą).

Hipobromitinė rūgštis ir hipobromitai. Tų junginių gavimo būdai ir jų savumai yra tokie pat kaip atitinkamų chloro junginių. Šarminių metalų hipobromitai yra lengvai ir patogiai gaunami, todėl ir vartojami analizinėj chemijoj oksidintojais. Hipobromitų tirpalai yra geltonos spalvos ir savotiško aromatinio kvapo. Rūgštinami arba šildomi hipobromitai skyla į bromidus ir bromatus.

Bromo rūgštis — $HBrO_3$ pasidaro leidžiant chlorą į bromo vandenį:

$$2Br + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl.$$

Ji gaunama veikiant bromatus H_2SO_4:

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HBrO_3.$$

$HBrO_3$ pasidaro tik tirpaluose; garinant tirpalus, rūgštis suskyla.

Bromatai yra patvaresni negu palaida rūgštis. Jie gaunami leidžiant bromą į šiltus šarmų tirpalus arba elektrolizinant bromidų

tirpalus. Bromatai yra panašūs į chloratus, jie lengvai atskelia deguonį ir kaitinant oksidina tokias medžiagas kaip C, S ir pan.

Bromo trifluoridas — BrF_3 pasidaro tiesiai iš elementų. Tai yra ore rūkstąs, bespalvis, sunkus, labai aktingas skystis.

Bromo chloridas — BrCl pasidaro tiesiog iš elementų, bet egzistuoja tik esant palaidiems Br_2 ir Cl_2:

$$Br_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2BrCl + 0{,}17 \text{ kkal.}$$

Tai yra labai nepatvari medžiaga, duodanti geltonus tirpalus.

Iš analizės. Veikiant bromidų tirpalus chloro vandeniu, atpalaiduojamas bromas, kuris su chloro pertekliumi duoda geltoną BrCl. Bromo chlorido spalva pamatoma ekstrahavus jį organiniais tirpikliais ($CHCl_3$ arba CCl_4).

Kiekybiškai bromidai nustatomi nusodinant ir pasveriant juos AgBr pavidalu. Tūrio būdu nustatoma titruojant $AgNO_3$ tirpalu.

5. JODAS

Jodas buvo aptiktas 1811 m. jūros žolių pelenuose.

Jodas gamtoje randamas drauge su kitais halogenais. Jūrų vandenyse 200 svorio dalių chloro yra apie 0,1 svorio dalį jodo. Tokiais pat santykiais randamas jodas ir žemės plutoje. Jūrų vandenyse jodas esti paprastai organinių junginių pavidalu. Salietros ir halogenidų sluoksniuose jodas randamas jodatų ir kartais perjodatų pavidalu. Kai kurie jūrų augalai turi, palyginti, nemažai jodo jodidų pavidalu. Vulkanų dujose esti kartais palaido jodo.

Gavimas. Dalis suvartojamo jodo gaunama iš jūrų augalų (algių) pelenų (NaJ) šildant su MnO_2 ir H_2SO_4:

$$2NaJ + 3H_2SO_4 + MnO_2 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + J_2.$$

Kartais jodas gaunamas elektrolize arba išstumiant chloru:

$$2J^- - 2e = 2J;$$
$$2J^- + Cl_2 = 2Cl^- + 2J.$$

Didžioji jodo dalis gaunama iš tirpalų, liekančių valant Čili salietrą ir kitas druskas; juose esti $NaJO_3$. Jodatas redukuojamas $NaHSO_3$:

$$2JO_3^- + 5HSO_3^- = 3HSO_4^- + 2SO_4^{--} + H_2O + 2J.$$

Kai kada jodo redukavimas vykdomas taip, kad jodas išsiskirtų CuJ pavidalu:

$$JO_3^- + 3HSO_3^- = 3HSO_4^- + J^-;$$
$$2J^- + 2Cu^{++} + HSO_3^- + H_2O = 2CuJ + HSO_4^- + 2H^+.$$

Iš vario (I) jodido jodas išskiriamas veikiant H_2SO_4 ir MnO_2 arba Fe_2O_3:

$$2CuJ + 6H_2SO_4 + 2Fe_2O_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + 6H_2O + 2J.$$

Vienu ar kitu būdu išskirtas jodas nufiltruojamas ir išvalomas sublimuojant su jodidais ir CaO. Jodidai sujungia kitus halogenus ($X_2 + 2J^- = 2X^- + 2J$), o CaO sujungia vandenį.

Savumai ir vartojimas. Jodas turi pilkai juodų žvynelių pavidalą; lyd. temp. 113°, vir. temp. 184,5°, lyg. sv. 4,942. Jau ir kambario temperatūroje jodas yra lakus, o šildomas sublimuojasi nesilydydamas. Jo violetiniai garai yra nuodingi, turi savotišką kvapą ir lengvai sukelia gleivinių ir kvėpavimo takų uždegimą (slogą).

Jodas yra žymiai mažiau aktingas negu chloras ir bromas. Tačiau jisai tiesiai jungiasi su daugeliu elementų, pvz. P, S, Fe, Hg ir kitais. Su vandeniliu kambario temperatūroje jodas nereaguoja, bet aukštesnėse temperatūrose nusistato pusiausvyra:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ.$$

Tiesiai su deguoniu jodas nesijungia; netiesiogiai gaunamas J_2O_5 yra ekzoterminis junginys (priešingai kitų halogenų oksidams). Jodas mažai tetirpsta vandenyje (1 : 55003), bet nudažo vandenį rusvai geltona spalva. Jodas gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose ir juos nudažo būdinga spalva, pvz. CS_2, $CHCl_3$ ir CCl_4 nudažo violetiniai, C_6H_6 — raudonai, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$ ir $(CH_3)_2CO$ rudai. Violetinė tirpalų spalva priklauso J_2 molekulėms, o kitokios tirpalų spalvos — jodo junginiams su tirpiklio molekulėmis (solvatams). Su krakmolo kleisteriu ir su baziniu La ir Pr acetatų nuosėdomis jodas duoda mėlynus adsorbcijos produktus. Jodo tirpalai kai kuriuose organiniuose tir-

pikiuose, pvz. benzofenone, leidžia elektros srovę. Tatai aiškinama elektrolitine jodo molekulės disociacija:

$$J_2 \rightleftarrows J^- + J^+.$$

Tokią J_2 disociaciją patvirtina ir ištirpusio benzole jodo reakcija su sidabro perchloratu:

$$J_2 + AgClO_4 = AgJ + JClO_4.$$

Jodas vartojamas įvairiems jodo junginiams gauti, tūrio analizėj (jodometrijoj) ir medicinoj. Jodas vartojamas medicinoje dėl jo antiseptinių ir kraują sulaikančių savumų. Reikia tačiau turėti galvoj, kad jodas erzina ir ardo odą (audinius); didesni jo praryti kiekiai veikia kaip nuodai.

Jodo junginiai. Jodo valentingumas junginiuose esti — 1, + 5 ir + 7. Tuo būdu yra žinomos trys jodo junginių eilės, būtent: jodidai, jodatai ir perjodatai. Jodatai ir perjodatai yra deguoniniai junginiai; jodas juose įeina į aniono sudėtį. Nors jodido ionas yra bespalvis, bet dėl didelės J^- deformacijos, kai kurie jodidai yra spalvoti. Jodato ir perjodato ionai yra bespalviai. Žinomi ir tokie jodo junginiai, kuriuose jodas pasireiškia kaip teigiamas ionas. Tie junginiai yra nepatvarūs ir jodui nebūdingi.

Jodo vandenilis — HJ gaunamas hidrolizinant fosforo jodidus. Tam tikslui vandenyje išplaktas raudonasis P lašinamas į sudrėkintą jodą:

$$P + {}^5/_2 J_2 = PJ_5;$$
$$PJ_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ.$$

HJ yra dujos, panašios į kitus halogenų vandenilius; jos yra aštraus kvapo ir bespalvės; vir. temp. — 35,4°, lyd. temp. — 50,7°, krit. temp. 150,5°. HJ patvarus tik nesant deguonies, o nuo deguonies iš lėto oksidinasi iki palaido jodo ir nusidažo jodo spalva. Aukštesnėse temperatūrose HJ disocijuoja į elementus (300° — 19%, 1000° — 33%).

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2 - 0{,}66 \text{ kkal.}$$

HJ aukštesnėje temperatūroje redukuoja alkilų jodidus bei alkoholius ir hidrina nesočiuosius angliavandenilius:

$$HJ + C_2H_5J = C_2H_6 + 2J;$$
$$2HJ + C_2H_5OH = C_2H_6 + H_2O + 2J;$$
$$2HJ + C_5H_{10} = C_5H_{12} + 2J.$$

HJ gerai tirpsta vandenyje; 1 vandens tūris 10° temp. tirpina 425 tūrius HJ. Jodo vandenilio vandeninis tirpalas yra stipri rūgštis. Žinomi trys HJ hidratai, būtent: $HJ \cdot 4H_2O$ (lyd. temp. — 36,5°), $HJ \cdot 3H_2O$ (lyd. temp. — 48°) ir $HJ \cdot 2H_2O$ (lyd. temp. apie — 42°).

Vidutiniškai konc. HJ rūgštį patogu paruošti leidžiant H_2S į vandenyje išplaktą jodą:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Šildant tirpalą, siera koaguliuojama ir nufiltruojama. Kambario temperatūroje, atmosferos spaudime sotus HJ tirpalas turi 70% HJ, lyg. sv. 2. Virinant HJ tirpalą, pasiekiama pastovios virimo temperatūros (127°) ir pastovios sudėties (57% HJ) jodo vandenilio rūgštis, lyg. sv. 1,7. Konc. jodo vandenilio rūgštis tirpina Ag atpalaiduodama H_2. Sidabras čia išstumia vandenilį, nes pasidaro stiprus AgJ_2^- kompleksas, o tirpale beveik nebūna sidabro jonų. HJ rūgštis oro veikiama oksidinasi ir nusidažo rudai (palaidas jodas). Pridėjus Cu, tirpalas lieka bespalvis, nes Cu sujungia palaidą jodą (CuJ). Patsai varis netirpsta HJ rūgštyje.

Jodidai gaunami neutralinant jodo vandenilio rūgštį. Netirpūs jodidai (AgJ, PbJ_2, CuJ) gaunami metalų druskų ir tirpių jodidų mainų reakcijose.

Polijodidai pasidaro metalų jodidams prijungiant jodą, pvz. KJ_3, KJ_9. Tai yra spalvotos, tirpios medžiagos.

Jodo pentoksidas — J_2O_5 pasidaro šildant jodo rūgštį iki 195° temp. Tai yra balti milteliai. Jis tirpsta vandenyje virsdamas jodo rūgštimi. Tamsoje patvarus iki 300° temp. Tai yra ekzoterminis junginys, jo pasidarymo šilima 43 kkal moliui.

Jodo rūgštys. HJO_3 gaunama veikiant jodatus sieros rūgštimi, oksidinant jodą azoto rūgštimi arba chloru (HCl sujungiamas Ag_2O):

$$NaJO_3 + H_2SO_4 = HJO_3 + NaHSO_4;$$
$$3J + 5HNO_3 = 3HJO_3 + 5NO + H_2O;$$
$$2J + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_3 + 10HCl;$$
$$2HCl + Ag_2O = 2AgCl + H_2O.$$

Tai yra bespalvė, kristalinė medžiaga. Jos rombinės sistemos kristalai yra dviejų, viena į kitą nepaverčiamų formų. 100 g H_2O (16° temp.) tirpsta 3.10 g HJO_3. Rūgštis, šildoma 110° temperatūroj, iš dalies lydosi ir virsta HJ_3O_8 rūgštimi, turinčia mažiau vandens. 30—40° temperatūroj sausame ore ji taip pat virsta HJ_3O_8 rūgštimi. 195° temperatūroj atskyla visas vanduo ir pasidaro J_2O_5. Jodo rūgštis yra vidutinio stiprumo ($K = 0{,}19$, 18° temp.). HJO_3 arba parūgštinti jodatų tirpalai reaguoja su HJ, atsipalaiduojant jodui:

$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O.$$

Jodatai gaunami oksidinant jodidus šarminiame tarpe, tirpstant jodui karštuose šarmų tirpaluose arba oksidinant jodą chloratų tirpalais:

$$6J + 6NaOH = NaJO_3 + 5NaJ + 3H_2O;$$
$$11KClO_3 + 6J_2 + 3H_2O = 6KH(JO_3)_2 + 3Cl_2 + 5KCl.$$

Jodatai yra žymiai patvaresni už chloratus ir bromatus. Jie prijungia jodo rūgštį, pasidarant hidro- ir dihidrojodatams, pvz. $NaH(JO_3)_2$, $KH_2(JO_3)_3$. Yra žinomi ir halogenidų prijungimo produktai, pvz. $NaBr \cdot NaJO_3 \cdot 6H_2O$.

Jodo perrūgštė — H_5JO_6 gaunama veikiant bario perjodatą sieros rūgštimi:

$$Ba_5(JO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 5BaSO_4 + 2H_5JO_6.$$

Tai yra bespalvės, higroskopinės prizmės, lyd. temp. virš 130°. Aukštesnėje temperatūroje atskelia H_2O ir O_2 ir virsta J_2O_5. Jodo perrūgštė yra penkiavandenilė, silpna rūgštis.

Perjodatai gaunami kaitinant kai kuriuos (Ba) jodatus, oksidinant jodatus chloru šarminiame tarpe arba oksidinant elektrolitiškai:

$$5Ba(JO_3)_2 = Ba_5(JO_6)_2 + 8J + 9O_2;$$
$$JO_3^- + 6OH^- + Cl_2 = JO_6^{-----} + 2Cl^- + 3H_2O;$$
$$JO_3^- + 6OH^- - 2e = JO_6^{-----} + 3H_2O.$$

Yra žinomi normalūs (orto) ir hidroperjodatai, be to, mezoperjodatai — $M_3^IJO_5$, metaperjodatai — M^IJO_4 ir diperjodatai — $M^I_4J_2O_9$. Beveik visi perjodatai mažai tetirpsta vandenyje. Ortoperjodatai yra patvarūs. Kaitinami jie iš lėto skyla. Metaperjodatai kaitinami sprogsta.

Jodo chloridas — JCl pasidaro leidžiant Cl_2 į jodą. Tai yra raudonai rudas, į aliejų panašus skystis, lyd. temp. 13,9°, lyg. sv. 3,22. Destiliuojant pasidaro jo kieta, patvaresnė (alfa) modifikacija raudonų adatėlių pavidalu, lyd. temp. 27,2°. Vanduo hidrolizina JCl į HCl ir HJO, kuri tuojau suskyla:

$$JCl + H_2O = HCl + HJO.$$

Galutini hidrolizės produktai matyti iš lygties:

$$5JCl + 3H_2O = 5HCl + HJO_3 + 4J.$$

Hidrolizė rodo, kad jodas JCl junginyje yra teigiamas.

Jodo bromidas — JBr yra panašus į JCl_3 (lyd. temp. apie 40°, vir. temp. 116°). Yra žinoma ir daugiau to tipo jodo junginių, pvz. cianidas — JCN, azidas JN_3 ir t. t.

Jodo fluoridas — JF_5 gaunamas tiesiai iš elementų. Tai yra bespalvis, ore rūkstąs, labai aktingas skystis, vir. temp. 97°.

Jodo trichloridas — JCl_3 pasidaro veikiant chloru JCl arba jodą chloro pertekliumi. Tai yra ore nepatvarios, aštraus kvapo, geltonos adatėlės, lyg. sv. 3,11. Nuo vandens skyla, o organinius tirpiklius nudažo raudonai oranžine spalva. Prijungia metalų chloridus, pasidarant M^IJCl_4 tipo junginiams. Tokie pat junginiai pasidaro veikiant jodatus konc. HCl:

$$KJO_3 + 6HCl = KJCl_4 + Cl_2 + 3H_2O.$$

Jodo druskos. Žinomi jodo junginiai, kuriuose jodas sudaro kationinę molekulės dalį, atstodamas vienvalentį arba trivalentį metalą. Be jau minėtų JCN ir JN_3, yra žinomi nepatvarūs $JClO_3$ ir $JClO_4$, JCNO, JCNS ir kiti junginiai. Jų patvarumas padidėja pasidarius kompleksams, pvz. su piridinu $[J(Pir)_2]NO_3$.

Yra žinomi šie trivalenčio jodo tos rūšies junginiai: tamsoje patvarus, bespalvis acetatas — $J(CH_3COO)_3$, žalsvai geltonas perchloratas — $J(ClO_4)_3$.

.$2H_2O$, gelsvas sulfatas — $J_2(SO_4)_3$, geltonas fosfatas — JPO_4, gelsvas jodatas — $J(JO_3)_3$ ir jodilo jodatas — $JO.JO_3$.

Jodozo junginių (palygink nitrozo junginius) sudėtis išreiškiama bendra R — JO formule; čia R reiškia organinį radikalą. Tai yra šarminės prigimties medžiagos, gaminančios druskas R — JX_2 tipo; čia X reiškia rūgšties likutį. Vanduo hidrolizina tas druskas, pasidarant vėl jodozo junginiams. Jodozo junginiai gaunami oksidinant kai kuriuos arilo jodidus (R—J). Jodozo junginiai yra stiprūs oksidintojai, savotiško kvapo, pilkai geltonos medžiagos. Šildant skyla į arilo jodidą ir arilo jodo dioksidą:

$$2R — JO \rightarrow RJ + R — JO_2.$$

Arilo dioksido junginiai neturi šarminės prigimties. Jų vandeniniai tirpalai yra neutralūs. Šildomi sprogsta. Jie yra silpni oksidintojai.

Iš analizės. Jodidai identifikuojami kokybiškai iš rūgštyse netirpių, geltonų AgJ nuosėdų arba iš chloru išstumto jodo violetinės spalvos, kuri gerai matoma išekstrahavus jodą chloroformu.

Kiekybiškai jodidas nustatomas, pasveriant jį netirpaus AgJ pavidalu.

Analizuojant jodatus, jie redukuojami iki jodidų ($Zn + H_2SO_4$) ir po to identifikuojami arba nustatomi kiekybiškai.

6. MANGANAS

Mangano mineralai yra paplitę gamtoje. Nedideli jų kiekiai randami beveik visur. Svarbiausias mangano mineralas yra piroliuzitas — MnO_2. Ypatingai daug piroliuzito yra Kaukaze ir kitose Tarybų Sąjungos vietose, be to, Indijoje, Brazilijoje ir kituose kraštuose. Iš kitų mangano mineralų pažymėtini braunitas — Mn_2O_3, manganitas — MnO.OH, hausmanitas — Mn_3O_4 ir mangano špatas — $MnCO_3$. Beveik visi geležies mineralai taip pat turi mangano.

Piroliuzitas buvo žinomas jau net senovės romėnams, bet jisai buvo laikomas geležies mineralu, ir tik 18-jo šimtmečio viduryje buvo suprasta jį esant ne geležies, bet kokio tai kitokio metalo mineralu. Manganas pirmą kartą buvo gautas 1774 m. redukuojant piroliuzitą anglimi.

Gavimas. Dabartiniu metu manganas gaunamas redukuojant jo oksidus aliuminiu (aliumotermiškai). Toji reakcija su mangano dioksidu vyksta labai triukšmingai, todėl dioksidas pirma

kaitinamas ore ir paverčiamas mažiau aktinga medžiaga — Mn_3O_4, kuri ir redukuojama aliuminiu:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2;$$
$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3 + 516\ kkal.$$

Redukuojant mangano oksidus anglimi, gaunamas manganas turi daug anglies ir nevisuomet tinka vartoti.

Tarybiniam išradėjui R. I. Ageladzei pavyko išspręsti elektrolizinio mangano gavimo problemą.

Savumai. Manganas savo išvaizda yra panašus į geležį, tik yra žymiai kietesnis ir trapus; jo lyg. sv. 7,3, lyd. temp. 1245°. Kompaktiškas manganas yra patvarus ore, o smulkus — greitai oksidinasi. Manganas išstumia iš rūgščių vandenilį ir virsta Mn^{++}. Konc. sieros rūgštį redukuoja jis iki SO_2, o azoto rūgštį — iki NO. Chloro srovėje manganas dega virsdamas $MnCl_2$. 1200° temp. jisai jungiasi su azotu virsdamas nitridu — Mn_3N_2. Manganas gamina junginius su siera, anglimi, siliciu ir boru, bet nesijungia su vandeniliu. Mangano lydiniai su aliuminiu arba stibiu yra feromagnetiniai. Tų lydinių magnetingumą padidina varis.

Vartojimas. Daug mangano suvartoja geležies gamyboje feromangano pavidalu geležies oksidams redukuoti (dezoksidintojas). Mangano lydinys su variu ir nikeliu, vadinamasis manganinas (84% Cu, 12% Mn, 4% Ni), vartojamas elektriniuose preciziniuose aparatuose, nes jo varža mažai tesikeičia su temperatūra. Mangano dioksidas vartojamas stiklo pramonėje žalsvam stiklui nuspalvinti, o Leklanše elementuose kaip depoliarizatorius. Labai svarbus ir plačiai vartojamas mangano junginys yra kalio permanganatas — $KMnO_4$; jisai vartojamas kaip oksidintojas ir kaip dezinfekcinė medžiaga. Kai kurie netirpūs mangano junginiai vartojami kaip mineraliniai dažai.

Mangano junginiai padidina seklų augalinių fermentų veiklumą, todėl ir vartojami tos srities moksliniams tyrimams.

Mangano junginiai. Manganas junginiuose esti vien-, dvi-, tri-, ketur-, šešia- ir septinvalentis. Žemiausias mangano oksidas — MnO yra ryškiai šarminė medžiaga. Mn_2O_3 taip pat dar

turi šarminę prigimtį; MnO_2 yra amfoterinis, o Mn_2O_7 yra jau aiškus rūgšties anhidridas. Iš to seka, kad mangano oksidams labai gerai tinka bendroji taisyklė, kad oksido rūgštumas didėja su elemento valentingumu.

Manganas gamina daug intermetalinių junginių, pvz. Mn_5P_2, MnP, Mn_3As_2, Mn_2As, MnAs, Mn_4Sn, Mn_3Sn, Mn_2Sn, MnSn ir kitus.

MANGANO DEGUONINIAI JUNGINIAI

Tikrai žinomi mangano oksidai yra šie: MnO, Mn_2O_3, MnO_2 ir Mn_2O_7. Yra žinomi ir keli mišrūs oksidai, pvz. Mn_3O_4, į kurį galima žiūrėti kaip į MnO ir Mn_2O_3 arba kaip į 2MnO ir MnO_2 mišinį.

Mangano oksidas — MnO pasidaro redukuojant aukštesnius Mn oksidus vandeniliu arba CO ir kaitinant $MnCO_3$ vandenilio arba azoto atmosferoje. Tai yra žalsvi, lengvai besioksidinantieji, vandenyje netirpūs milteliai. MnO kartais randamas ir gamtoje (manganozitas).

Mangano (II) hidroksidas — $Mn(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais Mn(II) druskų tirpalus. Nuosėdų visiškai nepasidaro arba jos nepilnai teišsiskiria, esant tirpale NH_3 ir, ypač, amonio druskų. $Mn(OH)_2$ yra šarminės prigimties, balti, ore rundantieji (oksidacija) milteliai. Gamtoj kartais randamas $Mn(OH)_2$ baltų plokštelių pavidalu, vadinamas p i r o c h r o i t u.

Mangano (III) oksidas — Mn_2O_3 randamas gamtoje mineralo b r a u n i t o pavidalu. Jisai pasidaro kaitinant Mn junginius ore 530—940° temperatūrų tarpe. Aukštesnėse temperatūrose pasidaro Mn_3O_4. Vandenilis redukuoja Mn_2O_3 iki Mn_3O_4 jau 230° temperatūroj. Gamtoj randamas hidratas — $Mn_2O_3 . H_2O$ kaip mineralas m a n g a n i t a s. Dirbtiniu būdu pagamintas hidratas — MnO . OH vartojamas kaip rudi dažai.

Mišrus Mn(II) ir Mn(III) oksidas — Mn_3O_4 randamas gamtoje kaip mineralas h a u s m a n i t a s.

Mangano dioksidas — MnO_2 randamas gamtoje (piroliuzitas) sudaro svarbiausią mangano mineralą. Jisai gaunamas kaitinant

$Mn(NO_3)_2$. Tai yra tamsiai ruda, netirpi medžiaga. Įvairūs reduktoriai, ypač šildant, lengvai ardo MnO_2:

$$MnO_2 + 2H_2SO_3 = MnS_2O_6 + 2H_2O;$$
$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2;$$
$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

MnO_2 yra katalizatorius daugelyje reakcijų, pvz. iš H_2O_2 atskelia deguonį, iš $KClO_3$ — chlorą, pagreitina augalinių aliejų oksidaciją (sikatyvas pokoste) ir t. t. Kaitinamas iki 530° temp. jis pats atskelia deguonį. Mangano dioksidas plačiai vartojamas oksidacijos reikalams ir kaip depoliarizatorius Leklanše elementuose.

Mangano dioksido hidratas gaunamas oksidinant Mn(II) druskas arba redukuojant manganatus ar permanganatus šarminiame tarpe. Elektrolizinant Mn(II) druskų tirpalus, parūgštintus HNO_3, anodo paviršiuje taip pat pasidaro hidratas. Tai yra rudos spalvos, nepastovios sudėties medžiaga, aktingesnė už MnO_2.

Jis yra amfoterinis, bet dėl mažo tirpumo neišryškėja nei jo rūgštiniai nei šarminiai savumai. Tačiau yra žinomi nepatvarūs junginiai su rūgštimis ir su šarmais (manganitai). Manganitai gaunami lydant šarmus su MnO_2.

Manganatai pasidaro lydant MnO_2 su salietra ir kitokiais oksidintojais arba su šarminių metalų karbonatais bei šarmais atvirame ore. Manganatai yra žali, bendros $M_2^IMnO_4$ formulės junginiai. Gryni žinomi tik šarminių metalų manganatai. K_2MnO_4 kristalinasi be vandens, o natrio druska žinoma tetra-, heksa- ir dekahidratų pavidalu. Prask. šarmų tirpaluose jie lengvai tirpsta, o grynas vanduo ir rūgštys juos skaido:

$$3MnO_4^{--} + 2H_2O = MnO_2 + 2MnO_4^- + 4OH^-.$$

Virš 500° temp. kalio manganatas atskelia deguonį ir virsta negrynu manganitu:

$$K_2MnO_4 = K_2MnO_3 + {}^1/_2O_2.$$

Mangano heptoksidas — Mn_2O_7 pasidaro veikiant konc. H_2SO_4 kalio permanganatą:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O.$$

Tai yra žalsvai rudas, aliejaus išvaizdos skystis, lyg. sv. 2,4. Sausame ore jis negreitai teskyla, bet šildant atskelia deguonį beveik su sprogimu ir virsta MnO_2. Nuo vandens taip pat skyla, nes tirpalas smarkiai įšyla (12 kkal moliui). Mn_2O_7 yra labai stiprus oksidintojas, jis uždega degias medžiagas.

Mangano perrūgštė — $HMnO_4$ yra tuo vardu neteisingai vadinama, nes jos molekulėje nėra —O—O—. Ji pasidaro šildant PbO_2 su Mn(II) druskomis azoto rūgšties tirpale:

$$2Mn^{++} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{++} + 2H_2O.$$

Tai yra violetinės spalvos stipri rūgštis, žinoma tik tirpaluose. Ją galima sukoncentruoti tik iki 20%. $HMnO_4$ yra stiprus oksidintojas.

Permanganatai (neteisingai vadinami) gaunami oksidinant manganatus. Tai yra violetinės spalvos, tirpios medžiagos, vartojamos oksidintojais. Dažniausiai vartojamas kalio permanganatas (žr. kalį).

MANGANO DRUSKOS

Yra žinomos dvi-, tri- ir keturvalenčio manganc druskos. Dvivalenčio Mn druskos yra patvarios, manganui būdingos ir dažnai vartojamos medžiagos. Jos panašios į kitų dvivalenčių metalų druskas. Ketur- ir trivalenčio Mn druskos yra nepatvarios ir retai tevartojamos. Dvivalenčio Mn ionas turi silpnai rausvą atspalvį.

Mangano difluoridas — MnF_2 yra panašus į dichloridą tik mažiau tirpus (1 : 100).

Mangano dichloridas — $MnCl_2$ gaunamas veikiant sausu HCl mangano oksidą, $MnCO_3$ arba palaidą Mn aukštesnėje temperatūroje. Degdamas Mn chloro srovėje, taip pat virsta dichloridu:

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2 + 112{,}3 \text{ kkal}.$$

$MnCl_2$ yra rausvos, higroskopinės plokštelės, lyd. temp. 650°. 100-te g vandens (25° temp.) tirpsta 72,3 g $MnCl_2$. Kaitinant deguonies arba H_2O garų srovėje, jis virsta Mn_2O_3. Iš vandens kristalinasi $MnCl_2 . 4H_2O$. Yra žinomi ir kitokie hidratai, pvz. $MnCl_2 . 2H_2O$ ir $MnCl_2 . 6H_2O$. Hidratai, kaitinami HCl srovėje, virsta bevandene druska. $MnCl_2$ tirpsta alkoholyje ir kristalinasi

su trim alkoholio molekulėm. Bevandenis $MnCl_2$ prijungia $6NH_3$, $2NH_2OH$ ir kitokius azoto junginius. Su metalų chloridais jis duoda dvigubas druskas $M^ICl \cdot MnCl_2$ ir $2M^ICl \cdot MnCl_2$ tipų.

Mangano dibromidas ir dijodidas yra labai panašūs į dichloridą. $MnBr_2$ yra mažiau linkęs sudaryti dvigubas druskas negu chloridas, o jodidas visiškai nebesudaro dvigubų druskų.

Mangano fosfatai. Na_2HPO_4 nusodina neutraliuose Mn(II) druskų tirpaluose $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ nuosėdas. Kitokiomis sąlygomis gali nusėsti meta-, piro- arba hidrodruskos. Esant tirpale amoniako, nusėda $Mn \cdot NH_4 \cdot PO_4 \cdot H_2O$ nuosėdos. Tos druskos pavidalu Mn išskiriamas iš tirpalo kiekybinėje analizėje. Kaitinama druska virsta pirofosfatu:

$$2Mn \cdot NH_4 \cdot PO_4 \cdot H_2O = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + 3H_2O.$$

Mangano fosfatai tirpsta rūgštyse.

Mangano karbonatas — $MnCO_3$ randamas gamtoj kaip mineralas m a n g a n o š p a t a s. Kadangi jis yra izomorfinis su Ca, Mg ir Fe karbonatais, tai dažnai esti su jais susimaišęs. Veikiant Mn(II) druskų tirpalus tirpiais karbonatais, pasidaro bazinis mangano karbonatas. $MnCO_3 \cdot H_2O$ gaunamas dedant $NaHCO_3$ į CO_2 prisotintą Mn(II) druskų tirpalą. Tai yra balti, netirpūs milteliai. Kaitinant po spaudimu hidratą, izoliuotą nuo oro deguonies, gaunama bevandenė druska. Jau žemiau 100° temp. kaitinamas $MnCO_3$ skyla:

$$MnCO_3 + 23{,}5 \text{ kkal} = MnO + CO_2.$$

Ore kaitinamas $MnCO_3$ virsta Mn_3O_4, o deguonyje — Mn_2O_3. $MnCO_3$ vartojamas kaip balti mineraliniai dažai (mangano balta).

Mangano (II) nitratas — $Mn(NO_3)_2$ gaunamas tirpinant $MnCO_3$ azoto rūgštyje. Kambario temperatūroje kristalinasi iš vandens $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Virš 25° temp. arba esant daug HNO_3, kristalinasi $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Žinomas ir monohidratas. Mangano nitratas yra bespalvė druska. Vandenyje tirpsta (134 g $Mn(NO_3)_2$ 100-te g H_2O) įšildama (12,9 kkal moliui). Lengvai gamina dvigubas druskas su lantanidų nitratais. Tos dvigubos druskos vartojamos lantanidams atskirti.

Mangano silikatas — $MnSiO_3$ randamas gamtoj (rodonitas). Gryna druska yra rausvos spalvos, lyg. sv. 3,5.

Žymiai rečiau randamas gamtoj ortosilikatas — Mn_2SiO_4 (tetroitas). Gražūs mangano meta- ir ortosilikatų kristalai dažnai pasidaro aukštakrosnių šlakuose.

Mangano sulfatas — $MnSO_4$ pasidaro garinant beveik visus Mn junginius su sieros rūgštimi. Pramonėje $MnSO_4$ gaunamas kaitinant MnO_2 su $FeSO_4$:

$$2MnO_2 + 2FeSO_4 = 2MnSO_4 + Fe_2O_3 + {}^1/_2O_2.$$

Tatai yra patvariausia mangano druska. Bevandenis $MnSO_4$ yra beveik baltas. Iš vandens kristalinasi įvairūs rausvi hidratai. Žemiau 9° temp. kristalinasi $MnSO_4 . 7H_2O$, 9—26° temp. tarpe kristalinasi $MnSO_4 . 5H_2O$. Be to, yra žinomi tetra- ir monohidratai. Mangano sulfatas yra tirpi ir gana plačiai vartojama druska. Bevandenis $MnSO_4$ prijungia $6NH_3$. Yra žinomos ir dvigubos Mn sulfato druskos $M_2^ISO_4 . MnSO_4$ tipo. Mangano sulfatas vartojamas (greta chlorido) kandiku dažymo pramonėje.

Mangano sulfitas pasidaro iš $MnCO_3$ ir SO_2 vandens. Tai yra mažai tirpi druska. Virš 70° temp. kristalinasi $MnSO_3 . H_2O$, o žemesnėj temperatūroj — rausvas $MnSO_3 . 3H_2O$. Ore greitai oksidinasi. Su šarminių metalų sulfitais duoda dvigubas druskas.

Mangano sulfidas — MnS pasidaro veikiant Mn druskų tirpalus amonio sulfidu. Tai yra mėsos spalvos nuosėdos, kurios, būdamos amonio sulfido tirpale, ypač virinant, virsta patvaresne, žalsva modifikacija. MnS yra nepatvarus ore, ypač jo ružavoji (aktingesnioji) modifikacija. Oro deguonis oksidina jį (vykstant hidrolizei) ir atsiranda ruda spalva. Gamtoje taip pat randamas kristalinis MnS (alabandinas) ir kartais MnS_2 (haueritas).

Mangano acetatas pasidaro tirpinant $MnCO_3$ acto rūgštyje. Iš tirpalo kristalinasi $Mn(CH_3COO)_2 . 4H_2O$ rausvi, patvarūs kristalai. Jisai tirpsta vandenyje (1 : 3) ir vartojamas kai kuriose reakcijose kaip deguonies perdavėjas (sikatyvas pokostui).

Mangano boratas gaunamas veikiant Mn(II) druskų tirpalus boraksu arba lydant MnO ar $MnCO_3$ su boro rūgštimi ar boraksu. Vartojamas tam pačiam reikalui kaip ir acetatas.

Mangano cianidai. Veikiant cianidais Mn(II) druskų tirpalus, pasidaro $Mn(CN)_2$. Nuosėdos yra nepatvarios. Žymiai patvaresni yra kompleksiniai cianidai, pvz. $K_4Mn(CN)_6$ (tamsiai violetinis), $Ca_2Mn(CN)_6$ (tamsiai mėlynas). Kompleksiniai cianidų tirpalai yra beveik bespalviai. Kompleksinius cianidus veikiant H_2SO_4, gaunama nepatvari, tirpi, palaida $H_4Mn(CN)_6$ rūgštis.

Redukuojant aliuminio milteliais izoliuotus nuo oro deguonies kompleksinius Mn(II) cianidus, gaunami labai nepatvarūs kompleksiniai Mn(I) cianidai bendros $M_5^IMn(CN)_6$ formulės. Sausos druskos yra bespalvės, o jų tirpalai yra geltoni.

3-valenčio Mn druskos. $MnCl_3$ pasidaro veikiant mangano dioksidą druskos rūgštimi. Pridėjus chloridų į pasidariusį rudą tirpalą ir leidžiant HCl dujas, kristalinasi kompleksiniai chloridai bendros $M_2^IMnCl_5$ formulės. Jie yra raudonos spalvos.

Mangano (III) sulfatas pasidaro tirpinant Mn_2O_3 šaltoje pusiau prask. H_2SO_4. Iš raudono tirpalo kristalinasi $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 4H_2O$. Tas pats junginys pasidaro tirpinant $KMnO_4$ konc. H_2SO_4. Šildant raudonasis Mn(III) sulfatas virsta žaliuoju. Mangano (III) sulfatas gamina dvi eiles dvigubų druskų bendrų $M_2^ISO_4 . Mn_2(SO_4)_3$ ir $M^IMn(SO_4)_2 . 12H_2O$ formulių. Raudona $CsMn(SO_4)_2 . 12H_2O$ druska yra patvariausia.

Mangano (III) fosfatų žinoma visa eilė. $MnPO_4 . H_2O$ yra žalias, $Mn(PO_3)_3$ raudonas, o kiti fosfatai yra violetiniai. Dėl tų fosfatų susidarymo „fosforo" druskos stikleliai nusidažo mangano druskomis kokybinėje analizėje. Violetiniai mangano fosfatai vartojami kaip patvarūs dažai.

Mangano (III) acetatas gaunamas oksidinant chloru arba kalio permanganatu mangano (II) acetato tirpalą. Pridėjus vandens, išsiskiria rudi $Mn(CH_3COO)_3 . 2H_2O$ kristalai. Jis yra patvarus sausame ore. Vanduo jį skaido, bet iš acto rūgšties jį galima perkristalinti. Vartojamas kitiems Mn(III) junginiams gauti.

4-valenčio Mn druskos. $MnCl_4$ pasidaro tur būt kaip tarpinis produktas tirpstant MnO_2 druskos rūgštyje. Jis tuojau atskelia chlorą. Jo dvigubos druskos yra patvaresnės. K_2MnCl_6 (raudoni kristalai) gaunamas dedant kalcio permanganatą ir KCl į šaldomą konc. HCl.

Mangano (IV) sulfatas — $Mn(SO_4)_2$ pasidaro oksidinant kalio permanganatu 50—60° temperatūroje $MnSO_4$ tirpalą, parūgštintą H_2SO_4. Tai yra juodi, nepatvarūs kristalai. Pusiau praskiestą H_2SO_4 jie nudažo rudai, nuo vandens skyla. Vartojamas kai kuriems oksidinimo reikalams.

Iš analizės. Kokybiškai mangano junginiai pažįstami iš violetinio MnO_4^- pasidarymo. Manganas atskiriamas nuo kitų metalų MnS pavidalu. Kiekybiškai manganas nustatomas pasveriant Mn_3O_4, $MnNH_4PO_4 . H_2O$ arba $Mn_2P_2O_7$ pavidalais. Tūrio būdu permanganatai nutitruojami įvairiais reduktoriais.

7. MAZURIS IR RENIS

Tie abudu mangano homologai yra labai reti ir todėl atrasti tik 1925 m. Mazurio ir renio buvimas sekė iš neužimtų Mendeliejevo periodinės elementų sistemos vietų. Taip, kad ir nežinant pačių elementų, buvo spėjami jų ir jų junginių savumai ir buvimas gamtoje kitų elementų mineraluose. Jų kaimynystė periodinėje sistemoje su platinos šeimos metalais rodo, kad Ma ir Re reikėtų ieškoti platinos metalų mineraluose, kurie dėl savo retumo ir brangumo nelengva turėti didesniais kiekiais. Todėl imta domėtis kitais Ma ir Re kaimynais — molibdenu ir volframu ir jų mineraluose ieškoti Ma ir Re. Tiriamuose mineraluose sukoncentravus mazurį ir renį kelis šimtus kartų, jie buvo įrodyti spektroskopiškai, o vėliau buvo išskirti ir didesni tų atrastų elementų kiekiai. Dabartiniu metu jau yra ištirtų renio junginių.

Renio būdingas valentingumas yra +7. Patvariausias renio oksidas yra geltonas Re_2O_7, lyd. temp. 220°. Heptoksidas duoda su vandeniu bespalvę, vidutinio stiprumo $HReO_4$ rūgštį, kuri žinoma tik tirpale. Garinant tirpalą, išsiskiria bevandenis Re_2O_7. Perrenatai M^IReO_4 yra tirpūs ir žymiai patvaresni už permanganatus. Deguonies atmosferoje perrenatai neskyla net raudonoj kaitroj. Lydant perrenatus su šarmų pertekliumi, pasidaro geltoni renatai — $M^I_2ReO_4$, kurie tirpdami vandenyje vėl virsta perrenatais. Kaitinant Re arba jo junginius deguonies srovėje, pasidaro baltas peroksidas — Re_2O_8, rodantis būdingas peroksidų reakcijas. Atsargiai redukuojant aukštesnio Re valentingumo junginius, pasidaro mėlyni ir violetiniai žemesnieji Re oksidai. Stiprūs reduktoriai duoda juodą ReO_2.

XI. AŠTUNTOJI GRUPĖ

1. GRUPĖS CHARAKTERISTIKA

Toji grupė apima 9, vienas į kitą panašius elementus, būtent: geležį — Fe, kobaltą — Co, nikelį — Ni, rutenį — Ru, rodį — Rh, paladį — Pd, osmį — Os, iridį — Ir ir platiną — Pt. Pirmieji trys elementai (Fe, Co ir Ni) savo savumais skiriasi nuo kitų šešių elementų, jie vadinami g e l e ž i e s šeimos nariais. Likusieji šeši elementai (Ru, Rh, Pd, Os, Ir ir Pt) turi daug labai panašių savumų; gamtoje jie randami beveik visada drauge ir todėl vadinami svarbiausio iš jų elemento, p l a t i n o s, šeimos nariais. Svarbiausieji VIII-sios grupės elementų savumų rodikliai duoti 46 lent.

46 l e n t.

Elementais	Atom. svoris.	Lyg. sv.	Lyd. temp.	Vir. temp.	Valentingumas
26. Fe	55,84	7,88	1528°	apie 3250°	**II, III,** VI
27. Co	58,94	8,83	1490°	„ 3200°	**II, III,** VI
28. Ni	58,69	8,9	1452°	„ 3075°	I, **II,** III, VI
44. Ru	101,7	12,3	apie 2000°	Voltos lanke desti-liuojasi	II, III, **IV,** V, **VI** VII, VIII
45. Rh	102,9	12,47	1970°		**III,** IV
46. Pd	106,7	11,9	1557°		**II,** III, IV
76. Os	190,9	22,5	apie 2500°		II, III, IV, **VI, VIII**
77. Ir	193,1	22,4	2350°		I, II, **III, IV,** VI
78. Pt	195,23	21,4	1770°		I, **II,** III, **IV,** VI

Kaip rodo lentelė, visi tos grupės metalai turi didelį lyg. svorį, aukštas virimo ir lydymosi temperatūras ir kintamą valentingumą. Patys metalai sugeria ir aktyvina vandenilį ir, aplamai, yra

geri katalizatoriai. Pažymėtinas visų jų palinkimas jungtis su siera ir duoti spalvotus junginius. Be to, tos grupės elementai lengvai gamina kompleksinius junginius. Į kompleksus įeina ne tik įprastinis NH_3, bet CN^-, CO, NO ir kitokios grupės ir junginiai. Rūšiuojant VIII-sios grupės elementus pagal jų ir jų junginių savumų panašumą, sudaroma tokia schema:

Geležis	Kobaltas	Nikelis
Rutenis Osmis	Rodis Iridis	Paladis Platina

Aštuntosios grupės elementai yra tipingi šalutinių pagrupių atstovai. Pagrindine tos grupės pagrupe kartais laikoma nulinė grupė. Tatai atitinka žinomą taisyklę, kad arčiau periodinės sistemos kraštų skirtumai tarp pagrindinės ir šalutinės pagrupės elementų savumų didėja. Čia tie skirtumai yra didžiausi, nes nulinės grupės arba tariamos aštuntosios pagrindinės pagrupės elementai nebeturi svarbiausiojo chemiško savumo — traukos ir neduoda junginių, o VIII grupės elementai duoda junginius. Be to, VIII grupės elementų metališkumas didėja einant aukštyn, kaip ir kitose šalutinėse pagrupėse.

Geležies šeimos metalai (Fe, Co ir Ni) lygiai kaip ir jų atitinkami junginiai yra labai panašūs. Geležis yra daug kuo panaši į periodinėje sistemoje esantį kaimyną — manganą. Net gamtoje geležies mineralai randami dažniausiai drauge su mangano mineralais. Panašiai yra ir su nikeliu, kuris turi daug panašumo į kaimyną — varį. Paprastose savo druskose tie metalai esti dvivalenčiai, nors Co ir ypač Fe esti ir trivalenčiai. Paprastose sąlygose geležis esti net dažniau trivalentė negu dvivalentė. Tuo būdu sugebėjimas virsti trivalenčiais ionais didėja nuo nikelio į geležį, o dvivalenčiais atvirkščiai — nuo geležies į nikelį.

Platinos šeimos metalai (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) pasižymi atsparumu rūgštims ir ypatingais katalitiškais savumais. Ru ir Os turi panašumą į geležį, Rh ir Ir — į kobaltą, Pd — į sidabrą, o Pt —

į auksą. Tų metalų sugebėjimas didinti valentingumą (duotoje schemoje) didėja iš dešinės į kairę, kaip geležies šeimoje. Rutenis esti dažniausiai ketur-, rodis tri-, paladis dvivalentis. Osmis lengvai virsta aštuonvalenčiu, bet ir šešiavalenčio Os junginiai yra patvaresni už rutenio junginius. Iridis paprastai būna tri- ir keturvalentis, o platina dvi- ir keturvalentė.

Rutenis ir osmis yra kieti, trapūs, labai aukštos lydymo temperatūros, labai atsparūs rūgštims metalai, aukštesnėse temperatūroje jie yra neatsparūs oro deguoniui. Labai būdingas jų savumas — duoti lakius tetroksidus RuO_4 ir OsO_4. Taip pat būdingas jų savumas lengvai keisti junginiuose valentingumą.

Rodis ir iridis yra kieti, aukštos lydymo temperatūros, nepaprastai rūgštims atsparūs metalai. Bet ir jie jungiasi su deguoniu aukštoje temperatūroje. Smulkūs metalai rodo didelį katalitinį aktyvumą. Be paprastųjų junginių jie duoda daug kompleksinių junginių.

Paladis ir platina yra nekieti, kalūs metalai. Jie lydosi žemesnėse temperatūrose, negu kiti platinos šeimos metalai. Rūgštims jie mažiau, bet deguoniui daugiau atsparūs už kitus platinos metalus. Katalitinis jų veiklumas yra stipriausias. Paprastųjų junginių jie mažai teduoda, bet jų kompleksinių junginių žinoma labai daug.

Gamtoje platinos metalai randami dažniausiai visi drauge palaidi arba lydiniuose. Į tokius lydinius dažnai įeina dar Fe, Cu ir Au ir, be to, smėlys ir kartais titano junginiai. Platinos mineralai randami Urale, Kolumbijoj ir kai kur kitur. Mineralų sudėtis svyruoja gana plačiose ribose, pvz.:

Pt	Ir apie	Rh apie	Pd apie	Os — Ir	Cu	Au	Fe	SiO_2
77—80%	1,5%	2,5%	1%	1—2,5%	1—2%	0—1,5%	7—9%	1,5%

Gavimas. Įvairūs metodai, naudojami platinos metalams gauti, kapitalistiniuose kraštuose yra slepiami. Visų pirma platinos mineralai plaunami, norint atskirti nuo smėlio. Galimai smulkiau sumalti mineralai virinami HCl ir HNO_3 mišinyje. Čia neištirpsta osmio ir iridžio lydinys, vadinamasis o s m i o i r i d i s. Vei-

kiant metalų tirpalą kalkių pienu, nusodinama Fe, Cu, Ir, Rh ir dalis paladžio. Likusį filtratą su Pt ir dalimi Pd išgarina ir liekanas iškaitina. Platina lieka smulkių miltelių pavidalu, kuriuos išplauna vandeniu ir druskos rūgštimi ir aukštoje temperatūroje supresuoja. Taip gauta techninė platina, esant reikalui, išgrynināma.

2. GELEŽIS

Geležis buvo žinoma jau priešistoriniais laikais. Senovėje geležį gaudavo kaitindami jos mineralus su medžio anglimi paprastose duobėse. Viduramžiais duobes pakeitė krosnys, iš kurių ir išsivystė šių dienų aukštakrosnė. Išradus garo mašiną ir geležinkelį, geležies gavimo būdai imta rūpestingai tobulinti, nes tie išradimai labai padidino geležies pareikalavimą. Šiuo metu metinė geležies gamyba pasaulyje pralenkia šimtą milijonų tonų. Įvairių rūšių geležies ir jos gaminių produkcija, galima sakyti, pasidarė krašto ekonominio ir karinio pajėgumo rodiklis. Nė vienas kitas metalas iki šiol nebuvo ir nėra taip plačiai vartojamas kaip geležis. Neretai geležies gaminiai, pvz. mažų laikrodėlių spyruoklės, yra kelis kartus brangesni už tokį pat aukso kiekį, nors, aplamai, geležis yra pigus metalas. Vartojami geležies išdirbiniai esti, kaip taisyklė, ne iš visai grynos geležies, bet iš įvairių jos lydinių. Chemiškai gryna geležis yra nelengva gauti.

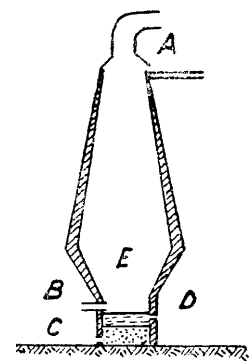
Iš sunkiųjų metalų geležis yra daugiausia paplitusi. Palaida geležis gamtoje pasitaiko retai ir tik mažais kiekiais. Jos maži gabaliukai būna bazalte. Didžiąją meteorų dalį sudaro geležis, kurioje visada esti nikelio (5—20%). Šalia metalinės geležies meteoruose esti geležies sulfido, fosfido ir oksidų.

Geležiai gauti yra svarbūs šie mineralai: hematitas — Fe_2O_3, magnetitas — Fe_3O_4, rudoji geležies rūda — $Fe_2O_3 . H_2O$ ir geležies špatas — $FeCO_3$. Visi tie mineralai yra labai paplitę. Jie randami visose šalyse, tik kartais nedideliais kiekiais. Kartais Fe mineraluose esančios priemaišos (S) padaro juos netinkamus geležiai gauti. Tarybų Sąjunga yra labai turtinga geležies mineralais.

Gamtoje labai paplitęs piritas — FeS_2 tiesiai nenaudojamas geležiai gauti; iš jo gaunama sieros rūgštis. Silikatuose taip pat yra daug geležies. Silikatams subyrėjus, geležies junginiai kartu su silicio ir aliuminio oksidais sudaro molio klodus.

Gavimas. Gryna geležis gaunama redukuojant vandeniliu grynąją geležies oksidą, kuris savo ruožtu gaunamas kaitinant geležies oksalatą. Elektrolizinant geležies druskas, taip pat gaunama gryna geležis. Grynoji geležis nėra svarbi; daug svarbesnė yra techninė geležis, į kurią reikia žiūrėti kaip į geležies lydinį su anglimi. Techninėje geležyje, be anglies, esti dar visa eilė kitų elementų, nors ir nedideliais kiekiais. Geležies savumai labai priklauso nuo joje esančių kitų elementų priemaišų ir nuo jos vienokio ar kitokio apdirbimo.

Geležies gavimo procesą reikia skirti į dvi dalis. Pirmoji dalis yra mineralo redukavimas negrynam arba bet kurios sudėties geležies lydiniui gauti. Antroje dalyje iš geležies pašalinamos nepageidaujamos ir pridedamos reikalingos priemaišos. Pirmoje dalyje vykstanti redukcija duoda ketų (špyžių), kuris antroje dalyje paverčiamas kalamąja geležimi arba paprastu ar specialiu plienu. Geležies mineralų redukavimas ir ketaus gavimas atliekamas aukštakrosnėse. Įvairių rūšių plienui ir kalamajai geležiai gauti naudojamasi keliais įvairiais būdais.



47 pav. Aukštakrosnė

Aukštakrosnė. Ji schemiškai pavaizduota *47* pav. Jos aukštis siekia 20—25 metrus. Pro krosnies viršų *A* pilama kumšties didumo geležies mineralo ir kokso mišinys, o pro apačią *B* pučiamas sušildytas oras. Degant koksui pasidaręs anglies monoksidas redukuoja geležį:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 + 7 \text{ kkal}.$$

Vykstantieji aukštakrosnėje procesai yra gana sudėtingi, todėl lygtimi reiškiamą reakciją reikia suprasti ne kaip vienintelę, bet tik kaip svarbiausią. Aukštutinėje krosnies dalyje pasidaro geležies monoksido:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2.$$

Žemutinėje dalyje geležies monoksidą redukuoja anglis:

$$FeO + C + 34{,}5 \text{ kkal} = Fe + CO.$$

Krosnies žemutinėje dalyje yra tokia aukšta temperatūra (*E*), kad geležis susilydo ir skysta išteka laukan, o pro krosnies viršų pilama mineralo mišinys su koksu. Tuo būdu procesas vyksta be pertraukos. Šlakas išimamas pro *D*, o geležis išteka pro *C*.

Kai geležis gaunama iš geležies špato, tai visų pirma jis kaitinamas ore ir paverčiamas oksidu:

$$2FeCO_3 + {}^1/_2O_2 = Fe_2O_3 + 2CO_2.$$

Smulkios mineralo dalelės supresuojamos į atitinkamo didumo gabalus. Mineraluose visada esti rūgštinės arba šarminės prigimties padermių priemaišų, kurioms surišti vienu atveju dedama šarminių medžiagų (kalkakmenis), o kitų — rūgštinių (molis arba granitas). Pridėtos medžiagos su priemaišomis sudaro šlaką, apsaugojantį skystą geležį nuo oksidacijos. Šlakas esti virš skystos geležies ir jis pašalinamas pro atskirą angą.

Žemutinėje aukštakrosnės dalyje temperatūra siekia 1600°. Einant aukštyn, temperatūra mažėja, ir išeinančios dujos turi apie 200°. Žemutinė aukštakrosnės dalis iš lauko aušinama šaltu vandeniu.

Visą geležies oksidą redukuoja tik CO perteklius, todėl iš aukštakrosnės išeinančios dujos turi daug CO ir dar gali degti. Jos ir suvartojamos pučiamam į krosnį orui sušildyti iki 800° temp.

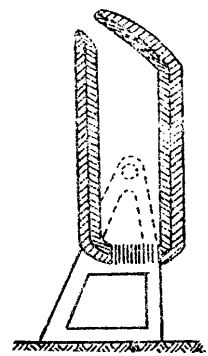
Aukštakrosnėje anglies oksido redukuota geležis pradžioje esti kieta ir koringa. Aukštoje temperatūroje ji katalitiškai skaido anglies monoksidą:

$$2CO = C + CO_2 + 38{,}6 \text{ kkal}.$$

Išsiskyrusi smulki anglis ištirpsta kietoje, įkaitusioje geležyje. Geležies (su anglimi) lydymosi temperatūra krinta. Pagaliau geležis susilydo ir laša į žemutinę krosnies dalį. Čia geležis pakeliui susitinka su kokso anglimi ir išsitirpina dar daugiau anglies. Tuo būdu ištekanti iš aukštakrosnės geležis yra geležies lydinys su anglimi, vadinamas k e t u m i (š p y ž i u m i). Paprastai mažesnioji ketaus dalis suvartojama stambioms mašinų dalims liedinti, o didesnioji dalis perdirbama į plieną ir kalamąją geležį.

Ketus, be anglies, turi dar mangano, silicio, fosforo ir dažnai sieros. Jis yra trapus, nesiduoda kalamas ir įkaitintas iš karto lydosi neminkštėdamas. Gaminant iš ketaus paprastą plieną arba kalamąją geležį, reikia tų priemaišų kiekį sumažinti.

Ketus kalamąja geležimi arba plienu paverčiamas įvairiais būdais. Tatai atliekama oksidinant ketuje esančias priemaišas arba pridedant kitų medžiagų. Tam tikslui sulydytas ketus supilamas į kriaušės pavidalo (*48* pav.) krosnį (konverterį), pro kurios skylėtą dugną pučiamas oras. Ties kriaušės viduriu yra ašis, leidžianti kriaušę apversti ir jos turinį išpilti. Oro deguonis eidamas pro sulydytą ketų oksidina anglį ir kitas priemaišas. Oksidacijos reakcija atpalaiduoja tiek daug šilimos, kad, nepaisant kylančios lydinio lydymosi temperatūros (pašalinus priemaišas), geležis pasilieka skysta. Šiuo metodu negalima pašalinti fosforo, nes fosforas, iš pradžių oksidintas iki fosfato, vėl redukuojasi ir ištirpsta geležyje:



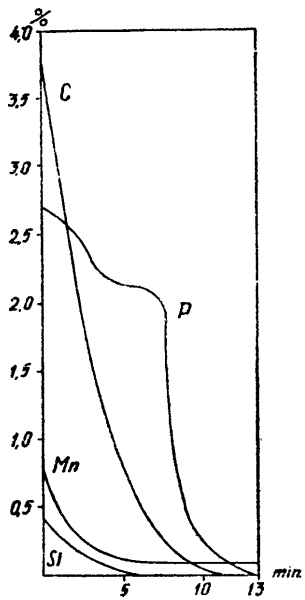
48 pav. Konverteris

$$Fe_3(PO_4)_2 + 2Fe_3C + 3Fe = 2Fe_3P + 6FeO + 2CO.$$

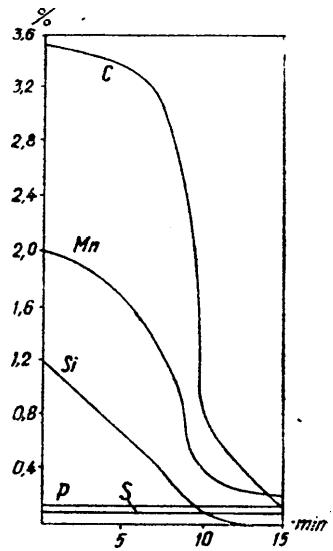
Maži fosforo kiekiai padaro geležį labai trapią. Dėl tos priežasties šiuo būdu apdirbamas ketus, turintis ne daugiau 0,1% fosforo. Vėliau buvo susiprasta iškloti kriaušę degtu dolomitu, atseit, šarminės prigimties medžiaga, kuri sujungia fosforo oksidacijos produktus ir juos pašalina iš geležies. Geresniam fosforo pašalinimui pridedama dar kalkių gabalų. Taip gaunamas daug fosforo turintis šlakas, vartojamas kaip fosforinės trąšos — t o m a m i l č i a i. *49* pav. vaizduoja priemaišų pašalinimo priklausomybę nuo oro pūtimo, kai kriaušė išklota degtu dolomitu. Kartais kriaušė išklojama rūgštinės prigimties medžiagomis (50 pav.).

Šiuo metodu dirbant siera nepašalinama, todėl imamas ketus turi turėti ne daugiau 0,05% sieros, nes jos didesni kiekiai neigiamai atsiliepia gaminio kokybei.

Vykstant oksidacijai, anglies kiekis geležyje per daug sumažėja, todėl proceso pabaigoje į kriaušės turinį pridedama daug anglies turinčių geležies lydinių arba feromangano. Manganas



49 pav. Pašalinimas priemaišų iš ketaus



50 pav. Pašalinimas priemaišų iš ketaus

redukuoja geležyje ištirpusį geležies oksidą iki metalo, o patsai oksido pavidalu patenka į šlaką. Mangano vietoje tam pačiam reikalui vartojama aliuminis, vanadis, titanas ir kiti metalai.

Be šio ketaus apdirbimo metodo, yra žinoma dar visa eilė kitų būdų. Tačiau jie skiriasi daugiau savo detalėmis, bet ne principiniai.

Sumažinti arba padidinti anglies kiekį geležyje galima ir nesulydžius geležies. Pavyzdžiui, smulkūs geležies dirbiniai nuliejami iš ketaus, apipilami geležies oksidu ir kelias paras laikomi 850—1000° temperatūroje. Ketuje esantis geležies karbidas — Fe_3C suskyla. Anglis išeina į paviršių ir sudega (redukuoja geležies oksidą) ir tuo būdu pasišalina iš ketaus, kuris ir

virsta kalamąja geležimi. Taip gaminamos įvairios spynos, užraktai ir kita.

Plienas gaminamas iš kalamosios geležies priešingu procesu. Iš minkštos geležies (beveik be anglies) nukaltas daiktas apipilamas medžio anglimis, izoliuojamas nuo oro ir kaitinamas. Anglis ištirpsta įkaitusioje geležyje ir ją paverčia plienu. Seniau šiuo būdu buvo gaminami įvairūs plieniniai įrankiai, pvz. kardai ir t. t. Šisai procesas vadinamas cementacija. Dabartiniu metu išmokta cementuoti elektros srovės pagalba.

Geležies savumai. Gryna geležis yra baltas, blizgantis, nelabai kietas (4,5) metalas; lyg. sv. 7,88, lyd. temp. 1528°. Geležis žinoma keliose modifikacijose, kurių virtimo taškuose (vadinamieji „Černovo taškai") staiga pakitėja geležies savumai. Tie perėjimo taškai yra 768°, 898° ir 1401° temp. Atitinkamos modifikacijos turi α, β, γ ir δ geležies pavadinimus.

α geležis arba feritas yra minkštas, kalus metalas, svarbiausioji kalamosios geležies sudedamoji dalis. Ji yra paramagnetinė (įtraukia magnetines linijas) ir pasižymi dideliu įsimagnetinimo koeficientu. Toji geležies modifikacija vartojama elektromagnetams ir transformatoriams gaminti, 768° temp. ji virsta β geležimi ir netenka magnetinių savumų.

β geležis nėra svarbi, nes ji egzistuoja tik nedideliame temperatūrų intervale (768—898°). Jos lyg. sv. yra didesnis negu α geležies, todėl, kaitinant geležį iki 768° temp., jo tūris sumažėja ir ji sugeria šilimos. Tačiau kristalų forma (centruotas kubas) nepakitėja.

γ geležis patvari 898 — 1401° temp. tarpe. Toje modifikacijoje geležis dažniausiai išsikristalina iš lydinių. Ji tuo skiriasi nuo α ir β geležies, kad sudaro su anglimi kietus tirpalus, kuriuose anglies kiekis siekia 1,9%. β geležis virsdama γ geležimi sugeria daug šilimos, bet metalo tūris nekitėja. γ kaip ir β geležis neturi magnetinių savumų. γ geležies kristalai yra plokštumoje centruoti kubai.

δ geležis egzistuoja žemiau 896° ir virš 1401° temp., jos kristalai yra centruoti kubai.

Drėgname ore geležis rūdija, t. y. virsta geležies oksido hidratais:

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 = 2Fe_2O_3 . H_2O.$$

Geležis, kaitinama ore, virsta Fe_3O_4. Labai smulki geležis yra piroforinė, t. y. ore savaime užsidega. Piroforinė geležis gauna-

ma redukuojant geležies oksalatą vandeniliu. Iš praskiestų rūgščių geležis išstumia vandenilį. Konc. azoto rūgštis paverčia geležį pasyvia (panašumas į chromą). Aukštoje temperatūroje geležis energingai reaguoja su chloru, siera ir fosforu, bet ne su azotu. Ypatingai lengvai geležis jungiasi, tiksliau sakant, lydosi su siliciu ir anglimi. Tie lydiniai turi didelės techninės reikšmės geležies savumams.

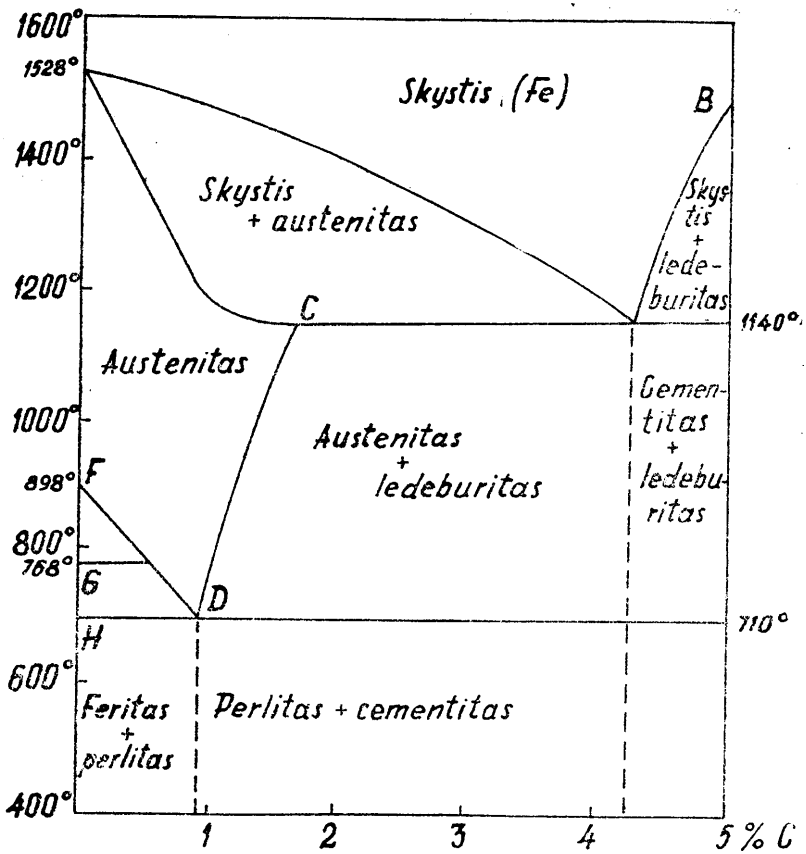
Geležies lydiniai su anglimi. Kietuose geležies-anglies lydiniuose pastebima daug sudedamųjų dalių, kurių svarbiausios yra feritas arba gryna geležis (α geležis), grafitas (anglis), cementitas arba geležies karbidas — Fe_3C, perlitas — ferito ir cementito eutektinis mišinys, austenitas — mišrūs geležies ir cementito kristalai, ledeburitas — cementito ir austenito eutektinis mišinys (prisotintas cementito), martensitas — greitai ataušusio austenito atmaina.

Geležies-anglies lydinio būsenos diagrama pateikiama *51* pav. Dedant anglį į geležį, jos lyd. temp. nuo *A* iki *E* krinta. Pridėjus dar daugiau anglies, lyd. temp. vėl ima kilti. Taško *E* temperatūra atitinka 4,2% anglies. Geležis, turinti 4,2% anglies, stingsta lebedurito pavidalu. Iš lydinių su mažesniu anglies kiekiu pirmiausia skiriasi austenitas. Austenitui išsiskiriant, padidėja anglies kiekis lydinyje, tuo pačiu anglies kiekis didėja ir išsiskiriančiame austenite. Taške *C* austenitas esti jau prisotintas anglimi. Lydinys pasiekia tašką *E* ir sustingsta kaip ledeburitas. Austenitas patvarus tik aukštose temperatūrose. Iš lėto aušant, priklausomai nuo anglies kiekio, jisai virsta ferito ir perlito mišiniu. To perėjimo metu, kaip tarpinis produktas, pasidaro kietas martensitas. Jisai pasilieka tik staiga ataušus lydiniui.

Tiriant lydinį su daugiau negu 4,2% anglies, nustatyta, kad greit aušant lydiniui pirmiausia išsiskiria cementitas. Kai lydinyje belieka 4,2% anglies, tai jis sustingsta kaip ledeburitas. Iš lėto aušinant lydinį, vietoj cementito išsiskiria grafitas.

Geležis ir kiti elementai. Skysta geležis sugeria deguonį, kuris FeO pavidalu pasilieka ištirpęs sustingusioje geležyje. Tokia geležis yra trapi aukštoje temperatūroje. Kaitinant geležį amoniako atmosferoje, pasidaro geležies—azoto junginių, kurie ištirpsta

kietoje geležyje ir padaro ją labai kietą. Įkaitinta geležis absorbuoja nedidelį vandenilio kiekį, kuris padaro geležį trapią. Su fosforu ir su siliciu geležis gamina tokių junginių: Fe_3P, Fe_2P, Fe_3Si, FeSi, $FeSi_3$. Su vanadžiu, chromu, manganu, kobaltu ir nikeliu geležis gamina mišrius kristalus bet kuriais santykiais. Su



51 pav. Fe + C būsenos diagrama

aliuminiu geležis gamina Fe_2Al_3 intermetalinį junginį. Be to, geležis gali ištirpinti apie 30% aliuminio; tuo tarpu aliuminis visiškai geležies netirpina.

Techninėje geležyje, be anglies, esti dar silicio, mangano ir kitų priemaišų, turinčių įtakos lydinių savumams. Silicis mažina cementito, o didina grafito kiekio išsiskyrimą. Manganas veikia priešingai. Priklausomai nuo anglies, ir iš dalies nuo kitų priemaišų kiekio, techniškoji geležis skiriama į ketų, kalamąją geležį, paprastą ir specialų plieną.

Ketus. Ketumi vadinama geležis, turinti 2,3 — 10% priemaišų; jų tarpe yra 2—5% anglies. Ketus lydosi 1100—1200° temperatūroje prieš tai nesuminkštėdamas. Jis tinka liedinimui, nes gerai užpildo formas. Ketus kambario temp. yra pilkas arba baltas ir trapus. Pilkajame ketuje anglis yra grafito, o baltajame — cementito pavidalu. Baltasis ketus yra kietesnis ir trapesnis negu pilkasis, mažai tetinka liedinimui, todėl beveik visas jo pagaminamas kiekis perdirbamas į kalamąją geležį arba plieną.

Kalamoje geležyje anglies kiekis nepralenkia 0,5%. Ji yra tąsi ir, palyginti, minkšta, todėl duodasi kalama. Jos savumai yra labai artimi grynos geležies savumams. Kalamosios geležies lyd. temp. yra aukštesnė kaip ketaus. Raudonoj kaitroj ji suminkštėja ir duodasi kalama, tempiama, plojama ir, kas svarbiausia, suvirinama.

Paprastajam pliene yra 0,5—1% anglies. Jisai sunkiau duodasi kalamas ir suvirinamas negu geležis. Kambario temperatūroje yra kietas ir tamprus (elastingas). Svarbiausias jo savumas yra užsigrūdinimas. Plienas, įkaitintas iki baltos kaitros ir staiga ataušintas, paneriant į vandenį arba į aliejų, tampa kietas ir trapus. Užgrūdinto plieno trapumą galima sumažinti šildant kurį laiką iki 200—250° temp. Kietumas ir elastingumas nekinta. Plieno užsigrūdinimo priežastis yra ta, kad šildomi geležies lydiniai su ne daugiau kaip 1,7% anglies virsta austenitu, kuris staiga aušdamas virsta kietu martensitu. Staiga auštančio lydinio kristalai sudaro įtempimus. Iš čia — užgrūdinto plieno trapumas. Palaikius plieną 250° temp., jo kristalai tam tikru būdu susirikiuoja, įtempimas išnyksta ir trapumas sumažėja. Temperatūra, iki kurios reikia pakaitinti grūdinamąjį plieną, priklauso nuo anglies kiekio. Aplamai, ji yra netoli 900°. Ketus, plienas ir kalamoji geležis nesudaro kokių tai skirtingų medžiagų, bet

tai yra vienas kitu virstantieji lydiniai, todėl daugeliu atvejų negalima griežtai priskirti lydinį nei ketui, nei plienui, nei kalamajai geležiai.

Plieno grūdinimas. γ geležyje esti ištirpusios anglies. Toki kieti tirpalai patvarūs tik aukštoje temperatūroje. Tačiau, staiga aušinant lydinį, tie tirpalai pasilieka ir žemose temperatūrose. Plienas ataušinamas staiga, paneriant jį į vandenį (grūdinant). Sustingę geležies ir anglies tirpalai nepasižymi ypatingai dideliu kietumu, bet jie lengvai išskiria geležį ir geležies karbidą. Pirmose tokio išskyrimo stadijose lydiniai esti labai kieti (užgrūdinti), svarbiausioji sudedamoji jų dalis yra martensitas.

Plieno atleidimas. Užgrūdintame pliene anglis sudaro kietus tirpalus. Atsargiai šildant užgrūdintą plieną, kietas tirpalas suskyla į feritą ir cementitą; sumažėja lydinio kietumas, bet padidėja lankstumas. Taip pašildytas plienas vadinamas a t l e i s t u plienu; jo kietumas priklauso nuo šildymo temperatūros ir laiko. Plieno atleidimo laipsnis sekamas iš jo paviršiaus oksidacijos, tiksliau sakant, iš paviršiaus spalvos, kuri kinta nuo geltonos iki mėlynos. Šviesiai geltona spalva atsiranda atleidžiant plieną 220—230° temp. Toksai atleidimo laipsnis tinka metalų apdirbimo įrankiams (kaltams, grąžtams). Atleidžiant plieną 300° temp. pasidaro mėlyna spalva (spyruoklėms).

Specialus plienas. Kiekviename pliene (be anglies) yra visada silicio, mangano ir kitų metalų. Paprastas plienas tų priemaišų turi nežymius kiekius. Specialus plienas kitų metalų ir silicio priemaišų turi žymiai daugiau. Todėl specialaus plieno savumai yra kitokie kaip paprastojo plieno. Specialus plienas vadinamas dažniausiai pagal pridėtos priemaišos pavadinimą. Silicio kiekis silicio pliene siekia 1—2,5%. Toks plienas yra labai kietas ir elastingas, iš jo daromos įvairios spyruoklės. M a n g a n o plienas yra labai tvirtas, iš jo daromos mašinų ašys. N i k e l i o plienas su 45% nikelio turi tokį pat skėtimosi koeficientą kaip stiklas, todėl jo vielas (kaip platinos) lengva įlydyti į stiklą. Plienas su 36% nikelio turi labai mažą skėtimosi koeficientą, todėl vartojamas švytuoklėms gaminti. Daug c h r o m o turintis plienas yra aukštose temperatūrose atsparus vandens garams, krosnių dujoms ir kitoms medžiagoms. Jei be chromo yra v o l f r a m o ir v a n a d ž i o, tai toksai plienas yra kietas net raudonoj kaitroj; todėl iš jo daromi įvairūs kaltai ir grąžtai, kuriais galima žymiai greičiau tekinti ir gręžti metalus, negu paprastais kaltais. Nerūdijantis plienas turi apie 18% c h r o m o ir apie 8%

nikelio; iš jo daroma dabar jau daug namų apyvokos dalykų, pvz. peiliai, šaukštai, šakutės. Nerūdijantis plienas yra, palyginti, brangus ir tai yra svarbiausia kliūtis, kad jis mažai vartojamas tiltų ar kitų panašių dalykų statybai. Nerūdijančio plieno tiltai nereikalauja dažno dažymo, kas labai atpigina jų eksploatavimą.

Anglies kiekis dedamas į plieną yra ribojamas tuo, kad eutektinėje temperatūroje (1150°) γ geležyje tirpsta tik 1,9% anglies, o žemesnėse temperatūrose (690°) tasai kiekis mažėja iki 0,9%. Tačiau, dedant į plieną kitų metalų, pvz. Mn ir Ni, kurie su γ geležimi (bet ne su α) duoda bet kurios sudėties tirpalus, anglies kiekis pasidaro neribotas. Dedant pašalinius metalus į plieną, galima γ geležies virtimo temperatūrą į magnetinę α formą žeminti kiek tinkama ir gauti geležies lydinius, neturinčius magnetinių savumų. Ir tokių lydinių kietumas priklauso daugiausia nuo anglies.

Kuriant šiuolaikinį metalų mokslą ir, atskirai imant, plieno gamybos technologiją, labai daug pasidarbavo rusiškieji XIX amž. mokslininkai. P. P. Anosovas (1797—1851) pirmas pasaulyje panaudojo mikroskopą metalų tyrimui ir tuo būdu padarė pradžią metalų mikroanalizei (1831 m.). Jo veikalas „Apie plienus" (O bulatach), pasirodęs 1841 m., pateikė ilgų tyrinėjimų rezultatus kuriant kokybinių plienų receptūrą ir technologiją. Tikrą revoliuciją plieno metalurgijoje padarė Dmitrijus Konstantinovičius Černovas (1839—1921). Černovas atrado, kad kaitinamo plieno sandaras ir mechaniniai savumai keičiasi temperatūrai pasiekus tam tikrus kritinius taškus („Černovo taškai"). Jis sukūrė naujas mokslo disciplinas — metalografiją ir metalų mokslą.

D. K. Černovo darbai buvo tęsiami įžymaus tarybinio mokslininko akademiko A. A. Baikovo (1870—1946). Jo tyrimai metalurginių procesų ir specialiųjų plienų srityje sudaro šiuolaikinio metalų mokslo pagrindą.

Žymūs tarybinės metalurgijos atstovai yra Stalininės premijos laureatai akademikas M. A. Pavlovas (ketaus gamyba ir aukštakrosnės procesas), akademikas I. P. Bardinas (deguoni-

nis pūtimas plieno gamyboje), profesorius G. V. Kurdiumovas (martensito fizinės prigimties tyrimas).

Geležies junginiai. Geležis junginiuose yra dvi- ir trivalentė. Svarbiausia dvivalentės geležies druska yra sulfatas — $FeSO_4 . 7H_2O$, o trivalentės — chloridas — $FeCl_3 . 6H_2O$. Trivalentės geležies hidroksidas — $FeO . OH$ yra amfoterinis, todėl yra žinomos ir jo druskos-feritai — M^IFeO_2. Nepatvariuose feratuose — M_2FeO_4 geležis yra šešiavalentė. Daugelis geležies druskų yra tirpios. Netirpsta tik oksidai, hidroksidai, karbonatai ir fosfatai. Geležies druskos su stiprių metalų atitinkamomis druskomis gamina dvigubas druskas. Kai kurios bevandenės geležies druskos, pvz. chloridai, prijungia amoniaką, bet pasidarę amoniakatai vandenyje suskyla. Geležies druskos gamina patvaresnius kompleksinius junginius su hidroksilo grupes turinčiais organiniais junginiais. Dėl tos priežasties, esant tirpale vynuogių, citrinos rūgšties, arba cukraus, geležies jonų negalima nusodinti. Kai kurie geležies junginiai prijungia anglies ir azoto monoksidus; tatai smarkiai priklauso nuo spaudimo ir temperatūros. Dvivalentės geležies jonas yra žalios, o trivalentės — rudos spalvos.

Geležies karbonilai. Smulki geležis aukštesnėje temp. (150—200°) ir padidintame spaudime jungiasi su anglies monoksidu ir gamina geležies pentakarbonilą — $Fe(CO)_5$. Tai yra gelsvas skystis, lyg. sv. 1,494, lengvai tirpsta benzole, benzine ir eteryje, bet netirpsta vandenyje. Jo eteriniai tirpalai yra žymiai aktingesni negu jis pats. Jisai maišomas į benziną kaip antidetonatorius ir vartojamas grynai geležiai bei grynam geležies trioksidui gauti.

Šviesa iš lėto skaldo pentakarbonilą, gamindama kietą $Fe_2(CO)_9$ karbonilą, kuris toliau skildamas virsta žaliais tetrakarbonilo - $Fe(CO)_4$ kristalais.

Geležies tetranitrozilas — $Fe(NO)_4$ pasidaro šildant autoklavoje geležies pentakarbonilą su azoto monoksidu 44—45° temp. Tai yra juodi, labai aktingi kristalai. Su sieros rūgštimi jis gamina geležies nitrozosulfatą — $FeSO_4 . NO$.

GELEŽIES DEGUONINIAI JUNGINIAI

Yra žinomi trys geležies oksidai ir du hidroksidai: FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe(OH)_3$ ir $FeO . OH$.

Geležies oksidas — FeO yra juodi, labai aktingi milteliai, gaunami kaitinant nuo oro deguonies izoliuotą geležies (II) oksalatą. Jisai užsidega ore ir skaido vandenį, ypač aukštesnėje temperatūroje. Smarkiai pakaitintas pasidaro netoks aktingas.

Geležies (II) hidroksidas — $Fe(OH)_2$ gaunamas veikiant šarmais geležies (II) druskų tirpalus, neturinčius deguonies. Tai yra varškėtos, baltos nuosėdos, godžiai prijungiančios deguonį. Vykstant oksidacijai, atsiranda žalia spalva, kuri vis tamsėja ir virsta ruda.

Geležies trioksidas — Fe_2O_3 randamas gamtoje hematito pavidalu. Gaunamas kaitinant geležies metahidroksidą. Jis yra raudonai rudos spalvos. Pakaitintas aukštoje temperatūroje nebetirpsta rūgštyse (kaip aliuminio arba chromo (III) oksidai). Visi tie trys oksidai yra izomorfiniai. Hematitas yra svarbus mineralas geležiai gauti. Susmulkintas hematitas vartojamas kaip raudoni dažai ir kaip katalizatorius.

Geležies (III) hidroksidai, randami gamtoje, įvairiai vadinami. Jie vartojami kaip žaliava geležiai gauti. Jų sudėtis yra artima FeO . OH formulei. Iš trivalentės geležies druskų tirpalų amoniakas nusodina nepastovios sudėties hidroksidą, lengvai tirpstantį rūgštyse. Stipriuose šarmuose jis taip pat žymiai tirpsta, virsdamas feritais, pvz. $NaFeO_2$. Tuo būdu geležies (III) hidroksidas, kaip ir reikėtų laukti, yra amfoterinė medžiaga. Šviežiai pagamintas hidroksidas labai adsorbuoja kitas medžiagas, ypač As_2O_3, todėl ir vartojamas priešnuodžiu apsinuodijus arsenitais.

Geležies (II), (III) oksidas Fe_3O_4 randamas gamtoje magnetito pavidalu; yra vienas svarbiausių mineralų geležiai gauti. Jis pasidaro degant geležiai ore. Tai yra juoda, rūgštyse netirpi, magnetinga medžiaga. Dėl nemažo laidumo elektrai vartojamas elektrodams gaminti. Be to, vartojamas termitui gaminti ($Fe_3O_4 + Al$).

Feratai. Oksidinant geležį arba jos hidroksidus stipriais oksidintojais, gaunami šešiavalentės geležies junginiai — feratai. Savo sudėtimi feratai panašūs į sulfatus. Kaitinant geležį su salietra ir ištirpinus pasidariusią sulydytą masę vandenyje, gau-

namas raudonai violetinis tirpalas. Bario ionai nusodina iš to tirpalo raudonas $BaFeO_4 . H_2O$ nuosėdas. Atitinkama kalio druska K_2FeO_4 yra raudoni, tirpūs kristalai. Feratai yra labai stiprūs oksidintojai, jie stipresni už permanganatus. Feratai oksidina amoniaką kambario temperatūroje iki azoto. Rūgštinami feratų tirpalai skyla taip:

$$2FeO_4^{--} + 10H^+ = 2Fe^{+++} + {}^3/_2\, O_2 + 5H_2O.$$

GELEŽIES DRUSKOS

Dvivalentės geležies tirpios druskos gaunamos tirpinant geležį atitinkamose rūgštyse. Jos visos būdamos su vandeniu turi žalsvą Fe^{++} spalvą. Netirpios druskos gaunamos mainų reakcijose, vartojant tirpias geležies druskas su atitinkamų rūgščių kitų metalų tirpiomis druskomis. Daugelis tų geležies druskų lengvai sudaro dvigubas druskas su šarminių metalų ir tų pačių rūgščių amonio druskomis. Atvirame ore jos linkusios oksidintis. Žymiai patvaresnės tuo atžvilgiu yra dvigubos druskos, bet ištirpusias jas oro deguonis taip pat lengvai oksidina. Rūgščiuose tirpaluose jos oksidinasi žymiai lėčiau negu neutraliuose, nes rūgštis sulaiko jų hidrolizę ir neleidžia pasidaryti nepatvariam $Fe(OH)_2$.

Trivalentės geležies druskos pasidaro oksidinant azoto rūgštimi arba vandenilio peroksidu atitinkamas dvivalentės geležies druskas. Be to, trivalentės geležies druskos gaunamos tirpinant atitinkamoje rūgštyje šviežiai nusodintą geležies (III) hidroksidą. Jos visos lengvai hidrolizinasi. Nepridėjus rūgšties pertekliaus, gaunami rudos spalvos tirpalai. Ruda spalva priklauso ne nuo Fe^{+++} ionų, bet nuo koloidiniai ištirpusio hidrolizės produkto — $Fe(OH)_3$. Dedant rūgšties, hidrolizės reakcijos pusiausvyra pastumiama atgal; geležies hidroksidas pradingsta ir tirpalo spalva pasikeičia. Čia pasidaro įvairūs kompleksai, todėl tirpalo spalva priklauso nuo pridėtos rūgšties prigimties; pvz. druskos rūgštis FeF_3 tirpalą padaro rausvą, o $FeCl_3$ — geltoną. Trivalentės geležies druskos rūgščiuose tir-

paluose lengvai redukuojamos iki dvivalenčių. Tam reikalui naudojamasi sieros vandeniliu, alavo dichloridu ir kitais reduktoriais:

$$Fe^{+++} + J^- = Fe^{++} + J;$$
$$2Fe^{+++} + H_2S = 2Fe^{++} + S + 2H^+.$$

Tomis reakcijomis naudojamasi volumetriškai nustatant geležies kiekį. Trivalentės geležies druskų tirpumas yra artimas atitinkamų dvivalentės Fe druskų tirpumui.

Geležies fluoridai. Ištirpinus geležį fluoro vandenilio rūgštyje, gaunama mažai tirpi, bespalvė $FeF_2 . 8H_2O$ sudėties druska. Su šarminių metalų fluoridais ji gamina dvigubas M^IFeF_3 sudėties druskas.

Geležies trifluoridas — FeF_3 gaunamas tirpinant geležies (III) hidroksidą fluoro vandenilio rūgštyje. Jis kristalinasi bespalvio hidrato — $FeF_3 . 9H_2O$ pavidalu. Bevandenė druska yra žalsvos spalvos. Su šarminių metalų fluoridais gamina dvigubas druskas $M_2^IFeF_5$ ir $M_3^IFeF_6$ tipų.

Geležies dichloridas — $FeCl_2$ gaunamas leidžiant sausą chloro vandenilį pro įkaitintas geležies drožles arba kaitinant geležies trichloridą vandenilio srovėje. Bevandenė druska yra balta. Atvirame ore drėgsta. Gerai tirpsta vandenyje ir alkoholyje. Iš vandens kristalinasi žalio tetrahidrato — $FeCl_2 . 4H_2O$ pavidalu. Su šarminių metalų chloridais gamina dvigubas $M_2^IFeCl_4$ tipo druskas. Geležies dichlorido tirpalas gaunamas tirpinant geležį izoliuotoje nuo oro deguonies druskos rūgštyje. Dichlorido tirpalai vartojami kaip reduktoriai, pvz. nustatant azoto rūgštį azoto monoksido pavidalu:

$$3FeCl_2 + HNO_3 + 3HCl = 3FeCl_3 + 2H_2O + NO.$$

Bevandenė $FeCl_3$ druska gaunama kaitinant geležį chloro srovėje. Tai yra gebančios sublimuotis, tamsiai rudos plokštelės. Trichloridas kaitinamas oro arba vandens garų srovėje virsta trioksidu:

$$2FeCl_3 + {}^3/_2O_2 = Fe_2O_3 + 3Cl_2;$$
$$2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl.$$

Kaitinant vakuume virš 500° temp., nusistato pusiausvyra:

$$2FeCl_3 \rightleftarrows 2FeCl_2 + Cl_2.$$

Žemiau 400° temp. geležies trichlorido garai yra sudaryti iš dvigubų, o virš 750° temp. — iš paprastų molekulių. Laikomas ore geležies trichloridas godžiai pritraukia vandens garus ir sudaro tamsiai rudos spalvos tirpalą. Gerai tirpsta vandenyje ir alkoholyje. Gamina visą eilę hidratų, kurių dažniausiai sutinkamas geltonas heksahidratas — $FeCl_3 . 6H_2O$. Druskos tirpalai dėl stiprios hidrolizės yra rūgštūs. Jie labai greitai koaguliuoja baltymus, todėl įmirkyta tirpale medvilnė vartojama kraujui sulaikyti. Organinių dažų pramonėje jis vartojamas oksidinimo ir chlorinimo reikalams, o dažymo pramonėje — kaip kandikas.

Su šarminių metalų chloridais gamina dvigubas druskas H^IFeCl_4 ir $M_2^IFeCl_5$ tipų.

Geležies bromidai ir jodidai gaunami tiesiai iš elementų. $FeBr_2$ ir FeJ_2 yra vandenyje tirpios medžiagos. Iš vandens kristalinasi žalių tetra- arba heksahidratų pavidalu. Geležies dijodido tirpalai, pašildyti iki 50° temp., tampa juodi, o atausę vėl įgyja žalią spalvą.

$FeBr_3$ yra raudonai rudos plokštelės, labai panašios į geležies trichloridą. Geležies trijodidas yra žinomas tik pusiausvyroje su dideliu jodo kiekiu:

$$FeJ_3 \rightleftarrows FeJ_2 + {}^1/_2J_2.$$

Geležies nitratai. $Fe(NO_3)_2$ pasidaro tirpstant geležiai praskiestoje, šaltoje azoto rūgštyje:

$$8Fe + 20HNO_3 = 8Fe(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + 6H_2O.$$

Iš vandens išsikristalina žalias heksahidratas. Virinant tirpalus, jis virsta trivalentės geležies baziniu nitratu.

$Fe(NO_3)_3$ pasidaro tirpstant geležiai azoto rūgštyje. Iš tirpalo kristalinasi beveik bespalvių $Fe(NO_3)_3 . 6H_2O$ ir $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ hidratų pavidalu. Tirpalo ruda spalva priklauso nuo koloidinio $Fe(OH)_3$. Pridėjus azoto rūgšties, ruda spalva beveik visiškai pradingsta. Geležies trichloridas vartojamas dažymui (kandikas), kai kurių dažų gamyboje ir medicinoje.

Geležies sulfatai. Dvivalentės Fe sulfatas (žaliasis akmenėlis) yra svarbiausia ir seniausiai žinoma dvivalentės geležies druska. Ji gaunama tirpinant geležį praskiestoje sieros rūgštyje arba šlapiam piritui pamažu ore oksidinantis. Iš vandens kristalinasi žalio heptahidrato — $FeSO_4 . 7H_2O$ pavidalu.

Kaitinamas heptahidratas atskelia vandenį ir virsta balta, bevandene druska, kuri dar pakaitinta atskelia sieros dioksidą ir virsta trivalentės geležies oksisulfatu:

$$2FeSO_4 = (FeO)_2SO_4 + SO_2.$$

Heptahidratas, laikomas atvirame ore, pamažu netenka vandens ir apsitraukia rudu trivalentės geležies oksisulfatu. Heptahidrato kristalai yra monoklininės sistemos. Kristalinantis druskai virš 56° temp., gaunamas tetrahidratas, o virš 64° temp. — monohidratas. Su šarminių metalų ir amonio sulfatu gaminasi dvigubos druskos $M_2^ISO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$. Atitinkama amonio druska — $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$ vadinama Moro druska; ji dažnai vartojama kaip reagentas.

Geležies (II) sulfatas vartojamas rašalui ir dažams gaminti; be to, juo konservuojamas medis, naikinamos piktžolės ir t. t.

Geležies (III) sulfatas — $Fe_2(SO_4)_3$ gaunamas tirpinant sieros rūgštyje geležies trioksidą arba oksidinant geležies (II) sulfato tirpalą azoto rūgštimi. Žinomi yra keli hidratai, tačiau jie sunkiai gaunami gryni. Gamtoje randami du hidratai: kokvimbitas — $Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ (heksagonalinis) ir kvensteditas — $Fe_2(SO_4)_2 . 10H_2O$ (monoklininis). Atsargiai šildomi hidratai virsta balta, bevandene druska. Bevandenis sulfatas labai pamažu tirpsta vandenyje, bet pridėjus nedaug $FeSO_4$, — greitai ištirpsta. Kaitinama bevandenė druska skyla taip:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Seniau tąja reakcija plačiai naudotasi sieros trioksidui gaminti. Ištirpęs sulfatas smarkiai hidrolizinasi, virsdamas bazinėmis druskomis, kurios randamos ir gamtoje, pvz. amarantitas — $F_2O_3 . 2SO_3 . 7H_2O$, raimonditas — $2Fe_2O_3 . 3SO_3 . 7H_2O$ ir glokeritas — $2Fe_2O_3 . SO_3 . 6H_2O$.

Geležies (III) sulfatas vartojamas kaip kandikas ir geležies alūnui bei Berlyno mėliui gaminti.

Geležies alūnai. Geležies (III) sulfatas su šarminių metalų ir amonio sulfatais gamina alūno tipo dvigubas druskas. Dažniausiai vartojami amonio ir kalio alūnai: $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12H_2O$ ir

$KFe(SO_4)_2 . 12H_2O$. Jie gaunami suoksidinus azoto rūgštimi geležies (II) sulfatą ir po to kristalinant su kalio arba amonio sulfatu. Visiškai gryni geležies alūnai yra bespalviai, bet mangano (III) sulfato pėdsakai juos nudažo silpnai violetine spalva. Geležies alūnai vartojami kaip reagentai.

Geležies cianidai. Maišant dvivalentės geležies druskų tirpalus su tirpiais cianidais, tuojau pasidaro geležies (II) heksacianido patvarus kompleksas:

$$Fe^{++} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{----}.$$

Tasai kompleksas su sunkiaisiais metalais gamina netirpias, spalvotas druskas, todėl ir taikomas kaip reagentas kokybinėje analizėje. Atitinkama rūgštis — $H_4Fe(CN)_6$ yra balti, vandenyje ir alkoholyje tirpūs milteliai. Toji rūgštis yra vidutinio stiprumo. Drėgname ore ji oksidinasi ir virsta mėlynais trivalentės geležies kompleksiniais junginiais.

$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ yra geltonos spalvos, vandenyje tirpūs, monokliniai kristalai (žr. kalį). Seniau toji druska buvo gaunama iš gyvulių liekanų, ypač iš kraujo, todėl ir yra kartais vadinama geltonąja kraujo druska. Ji nenuodinga.

Trivalentės geležies druskos su tirpiais cianidais gamina gana patvarų $Fe(CN)_6^{---}$ kompleksą. Geriausiai žinoma to komplekso druska yra kalio geležies (III) heksacianidas — $K_3Fe(CN)_6$ arba raudonoji kraujo druska, gaunama oksidinant geltonąją kraujo druską stipriais oksidintojais (Cl_2, $KMnO_4$):

$$Fe(CN)_6^{----} + {}^1/_2\ Cl_2 = Fe(CN)_6^{---} + Cl^-.$$

Tai yra raudonos monoklininės prizmės. Sutrinti kristalai virsta geltonais milteliais. Raudonoji kraujo druska yra nuodinga ir ne tokia patvari kaip geltonoji. Šarminiame tarpe ji veikia kaip oksidintojas. Palaida rūgštis gaunama veikiant druskos tirpalus konc. druskos rūgštimi.

Berlyno ir Turnbulio mėlis. Trivalentės geležies druskų tirpalai su geltonąja kraujo druska duoda tamsiai mėlynas nuosėdas — Berlyno mėlį, o dvivalentės geležies druskos su raudonąja kraujo druska — Turnbulio mėlį:

$$4Fe^{+++} + 3Fe(CN)_6^{----} = Fe_4^{III}[Fe(CN)_6]_3 \text{ (Berlyno mėlis)};$$
$$3Fe^{++} + 2Fe(CN)_6^{---} = Fe_3^{II}[Fe(CN)_6]_2 \text{ (Turnbulio „).}$$

Berlyno mėlis yra plačiai vartojamas dažas. Patiektoji Berlyno mėlio, lygiai kaip ir Turnbulio mėlio, formulė ne visiškai atitinka tų dažų sudėtį. Abi tos reakcijos naudojamos geležies (II) ir (III) ionams surasti, kai jie yra vieni greta kitų.

Dedant trivalentės geležies druskos tirpalą į geltonosios kraujo druskos tirpalo perteklių, pasidaro tirpus vandenyje Berlyno mėlis — $KFeFe(CN)_6$. Jisai tirpsta kaip koloidas, duodasi išsūdomas ir t. t.

Paprastasis Berlyno mėlis nei vandenyje, nei praskiestose rūgštyse netirpsta, bet tirpsta oksalo rūgštyje, gamindamas mėlyną tirpalą, todėl ir vartojamas rašalui gaminti. Šarmai skaido Berlyno mėlį, išskirdami geležies hidroksido nuosėdas ir eventualiai geltonąją kraujo druską:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH = 4Fe(OH)_3 + 3K_4Fe(CN)_6.$$

Prusidai. Taip vadinami kompleksiniai geležies cianidai, turintieji penkias ciano grupes. Šeštosios ciano grupės vietoje yra kuri nors kita grupė. Tuo būdu bendra prusidų formulė yra $M_2^IFe(CN)_5X$; čia X reiškia kurią nors grupę. Geriausiai yra žinomas natrio nitroprusidas — $Na_2Fe(CN)_5 . NO . 2H_2O$. Tai yra raudoni, ore patvarūs kristalai, tirpūs vandenyje ir alkoholyje. Tirpalai nėra patvarūs. Nitroprusido natris gaunamas oksidinant geltonąją kraujo druską azoto rūgštimi ir rūgšties perteklių neutralinant soda. Iš pradžių kristalinasi kalio nitratas, o po to — natrio nitroprusidas. Jisai vartojamas kaip reagentas S^{--}, HS^- ir SO_3^{--} ionams identifikuoti. Su S^{--} ir HS^- ionais nusidažo violetiniai, o su SO_3^{--} — raudonai. Su palaidu sieros vandeniliu jis nereaguoja.

Natrio nitroprusido nitrozogrupė yra pakeičiama amoniaku:

$$Fe(CN)_5 . NO^{--} + NH_3 + OH^- = Fe(CN)_5NH_3^{---} + HNO_2.$$

To tipo junginių su pakeistomis grupėmis žinoma ir daugiau, pvz.:

$M_2^IFe^{III}(CN)_5 . (OH_2)$; $M_4^IFe^{II}(CN)_5 . (NO_2)$;
$M_3^IFe^{III}(CN)_5 . (NO_2)$; $M_5^IFe^{II}(CN)_5 . (CO)$ ir kiti.
$M_3^IFe^{II}(CN)_5 . (OH_2)$;

Geležies rodanidas — $Fe(CNS)_3$ pasidaro trivalentės geležies druskų tirpaluose, pridėjus rodanido ionų. Tai yra ryškiai raudona, tirpi medžiaga. Jis tirpsta ir eteryje. Su rodanido ionų pertekliumi gamina nepatvarų kompleksą — $Fe(CNS)_6^{---}$. Šio komplekso kalio druska — $K_3Fe(CNS)_6 . 2H_2O$ yra tamsiai raudonos, ore drėgstančios heksagonalinės prizmės.

Geležies fosfatai. Geležies (II) druskų tirpalai, veikiami natrio fosfatu, išskiria nepastovios sudėties, netirpų, baltą fosfatą. Gamtoje jisai randamas mineralo v i v i a n i t o — $Fe_3(PO_4)_2 . 8H_2O$ pavidalu.

$FePO_4$ gaunamas veikiant dinatrio hidrofosfatu geležies (III) druskų tirpalus. Tai yra gelsvi, mažai tirpūs milteliai. Fosforo rūgštis su geležies (III) junginiais gamina bespalvius kompleksinius junginius. Tie junginiai naudojami analizinėje chemijoje Fe^{+++} ionų spalvai pašalinti.

Geležies karbonatas — $FeCO_3$ randamas gamtoje g e l e ž i e s š p a t o pavidalu. Šviežiai pagamintas esti baltas, bet, deguoniui veikiant, pasidaro rudas. Vandenyje netirpsta. Esant vandenyje anglies dioksido, jis tirpsta, virsdamas tirpiu hidrokarbonatu — $Fe(HCO_3)_2$. Tokiu pavidalu jisai esti daugelio šaltinių vandenyje. Kai vanduo liečiasi su oru, CO_2 atsipalaiduoja, ir išsiskyręs normalus karbonatas hidrolizinasi ir oksidinasi.

Geležies (II) silikatas gaunamas lydant kvarcą su geležies monoksidu. Gamtoje jis sudaro izomorfinius mišinius arba dvigubas druskas su kitų metalų silikatais, pvz. b r o n z i t a s — $(Mg . Fe)SiO_3$, o l i v i n a s — $(Mg, Fe)_2SiO_4$, h e d e n b e r g i t a s — $FeCa(SiO_5)_2$.

Geležies sulfidai. Geležis su siera gamina tris junginius: FeS, Fe_2S_3 ir FeS_2.

G e l e ž i e s s u l f i d a s — FeS randamas gamtoje mineralo p i r o t i n o pavidalu. Pirotine visada yra 1—2% sieros perteklius, ji yra tur būt jame ištirpusi. Jis gaunamas kaitinant geležį su siera arba veikiant sieros ionais dvivalentės geležies druskų tirpalus. Tai yra rūgštyse tirpi, juoda medžiaga, vartojama sieros vandeniliui gaminti. Drėgname ore jis iš dalies oksidinasi iki sulfato.

Geležies trisulfidas — Fe_2S_3 pasidaro veikiant sieros ionais trivalentės geležies tirpalus. Tai yra juoda, rūgštyse tirpi medžiaga. Besioksidindamas ore jis atpalaiduoja sierą. Dalį sieros atpalaiduoja ir tirpdamas rūgštyse:

$$Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + 2H_2S + S.$$

Geležies disulfidas — FeS_2 yra labai paplitęs gamtoje pirito ir markazito pavidalu. Ore lengvai dega, atpalaiduodamas sieros dioksidą; todėl jisai vartojamas kaip žaliava sieros rūgščiai gaminti. Kaitinamas be oro atskelia sierą. Tiek piritas, tiek markazitas metališkai blizga ir yra, paprastai, geltonos spalvos. Piritas kristalinasi kubinėn, o markazitas — rombinėn sistemon.

Geležies acetatai. Tirpinant acto rūgštyje šviežiai nusodintą geležies (III) hidroksidą, pasidaro raudonas tirpalas, kurio spalva priklauso nuo kompleksinio $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$ iono. Toks pat kompleksinis ionas pasidaro veikiant geležies (III) druskų tirpalus natrio acetatu. Virinant tokį tirpalą, visa geležis išsiskiria raudonai rudų nuosėdų pavidalu. Daugumą tų nuosėdų sudaro netirpus $Fe_3 . O_3 . CH_3COO . (OH)_2$ junginys. Tąja reakcija naudojamasi analizinėje chemijoje atskiriant geležį nuo dvivalenčių metalų ionų.

Geležies oksalatas. Maišant trivalentės geležies tirpalus su amonio oksalatu, pasidaro rudos, nepastovios sudėties geležies (III) oksalato nuosėdos. Pridėjus amonio oksalato perteklių, pasidaro dviguba $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 . 3H_2O$ druska. Tai yra žali, ore patvarūs kristalai. Atitinkama kalio druska yra įdomi tuo, kad ji skyla proporcingai kritusios (absorbuotos) šviesos kiekiui. Skildama nuo šviesos, ji atpalaiduoja anglies dioksidą (oksidacija) ir virsta dvivalentės geležies oksalatu (redukcija).

Iš analizės. Geležies ionų valentingumas tirpale nustatomas geltonąja ir raudonąja kraujo druskomis. Dvivalentės geležies ionai su geltonąja kraujo druska duoda baltas nuosėdas, o su raudonąja — mėlynas. Trivalentės geležies ionai su geltonąja kraujo druska duoda mėlynas nuosėdas, o su raudonąja — nuosėdų neduoda. Kai tirpalas su abiem reagentais duoda mėlynas nuosėdas, tai reiškia, kad tirpale yra dvi- ir trivalentės geležies ionų. Be to, trivalentės geležies ionai aptinkami rodanidais (raudona spalva); turint dvivalenčius ionus, jie azoto rūgštimi arba kitais oksidintojais paverčiami trivalenčiais ir aptinkami rodanidais.

Kiekybiškai svorio būdu geležis nustatoma, nusodinus ją amoniako tirpalu (NH_4OH) geležies (III) hidroksido pavidalu, o pasveriama (iškaitinus) kaip trioksidas. Tūrio būdu dvivalentė geležis nutitruojama permanganatu, o trivalentė nustatoma iš išskirto jodo kiekio, kuris nutitruojamas tiosulfatu:

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O;$$
$$Fe^{+++} + J^- = Fe^{++} + {}^1/_2J_2.$$

3. KOBALTAS

Kobalto mineralai randami gamtoje beveik visada drauge su nikelio mineralais. Svarbiausi kobalto mineralai yra smaltinas — $CoAs_2$ ir kobaltinas — CoAsS. Palaidas kobaltas randamas meteorituose.

Kobaltas kaip atskiras elementas buvo atrastas 1735 m.

Gavimas. Ne visai grynas kobalto oksidas gaunamas iš nikelio, vario ir švino mineralų atmatų, liekančių gaunant tuos metalus. Toksai kobalto oksidas vartojamas dažams gaminti. Gauti gryną kobaltą yra nelengva; ypatingai sunku yra atskirti kobaltą nuo nikelio. Kaitinant ore arseningus kobalto mineralus, pasidaro oksidų ir arsenatų mišinys, kuris ištirpinamas druskos rūgštyje. Po to sieros vandeniliu atskiriami Bi, Cu, Pb ir kai kurie kiti metalai. Į likusį tirpalą leidžiant chlorą ir dedant $CaCO_3$, nusėda kalcio arsenatas ir geležies hidroksidas. Iš šio tirpalo išskiriamas kobalto hidroksidas dedant pakankamą chlorkalkių kiekį. Nikelis lieka tirpale, jei tik chlorkalkių dedama ne per daug. Kobalto hidroksidas pakartotinai išvalomas ir iškaitinamas. Gautasis oksidas redukuojamas iki metalo.

Savumai. Kobaltas yra panašus į geležį, tik jis yra kietesnis; lyg. sv. 8,8, lyd. temp. 1480°. Kobalto kietumas prilygsta plieno kietumui. Kobaltas yra feromagnetinis. Feromagnetingumo jis netenka tik virš 1000° temp. Vanduo ir oras neveikia kompaktinio kobalto kambario temperatūroje. Labai smulkus kobaltas, kaip ir smulki geležis, yra piroforinis. Praskiestose druskos ir sieros rūgštyse kobaltas sunkiau tirpsta negu geležis. Prask. azoto rūgštyje Co lengvai tirpsta, o konc. azoto rūgštis kobaltą pasyvina. Kaitinamas ore, kobaltas sudega iki Co_3O_4. Su S,

P, As ir halogenais kobaltas lengvai jungiasi. Kaitinamas jungiasi su siliciu ir boru, bet nesijungia su azotu; su anglimi elgiasi panašiai kaip geležis. Kobaltas gamina mišrius kristalus bet kuriais santykiais su Fe, Ni, Mn ir Cr.

Vartojimas. Palaidas kobaltas retai tėra vartojamas. Pastaruoju metu kobaltas imta dėti į kai kurias specialias plieno rūšis. Kai kurie kobalto junginiai vartojami kaip reagentai, pvz. kalio reagentas — $Na_3Co(NO_2)_6$. Didžiausi kobalto kiekiai suvartojami vadinamojo kobalto stiklo (dvigubas kalio kobalto silikatas) pavidalu kaip mėlynas dažas. Tasai dažas (smalta) buvo žinomas jau net senovės egiptiečiams. Kobalto oksidai, lydomi su smėliu ir K_2CO_3, duoda mėlyną masę, kuri sumalama ir vartojama stiklui, emalėms ir keramikos dirbiniams dažyti.

Kobalto junginiai. Kobaltas daugumoje paprastųjų savo junginių yra dvivalentis, o kompleksiniuose junginiuose trivalentis. Be dvi- ir trivalenčio kobalto oksidų, yra žinomas ir nepatvarus CoO_2. Svarbiausi Co junginiai yra $CoCl_2 . 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$, $CoSO_4 . 7H_2O$ ir $Co(CH_3COO)_2 . 4H_2O$. Visi tie junginiai tirpsta vandenyje. Daugelis silpnų rūgščių Co druskų yra netirpios. Vandens turinčios Co^{++} druskos ir jų tirpalai yra rausvos spalvos, bet šildant pasidaro mėlynos. Tatai panaudojama specialiam rašalui gaminti, nes kobalto druskos tirpalu parašyti rašmenys rausvame popieriuje yra nepastebimi; popierių pašildžius rašmenys pamėlynuoja ir pasidaro matomi; ataušinus, mėlyna spalva vėl pradingsta.

Kobalto arsenidai. Co duoda keletą junginių su As. Tiriant Co — As lydinius konstatuota Co_5As_2, Co_3As_2, ir CoAs sudėties junginiai. Gamtoje randami Co arsenidai yra $CoAs_2$ ir $CoAs_3$.

Kobalto karbonilai. Šildant smulkų kobaltą CO atmosferoje 100 at spaudime, 150—200° temp., pasidaro oranžiniai $Co(CO)_4$ kristalai. Šildomas tetrakarbonilas skyla, vandenyje netirpsta, neoksidinančioms rūgštims yra gana atsparus, tirpsta alkoholyje, eteryje, benzole ir CS_2. Atskilus CO, pasidaro $Co(CO)_3$.

Kobalto oksidas — CoO pasidaro kaitinant izoliuotus nuo oro deguonies $Co(OH)_2$ arba $CoCO_3$. Tatai yra žalsvi, rūgštyse tirpūs milteliai. Kaitinant CoO su kvarco smėliu ir K_2CO_3, pasi-

daro mėlynas kalio kobalto (II) ortosilikatas, o kaitinant su Al_2O_3, pasidaro taip pat mėlynas, dvigubas dviejų metalų oksidas arba kobalto aliuminatas.

Gamtoje randamas to tipo mineralas vadinamas špineliu. Kaitinant CoO su ZnO, pasidaro žalias cinkatas (arba dvigubi oksidai), o su MgO — rausvas. Tų dvigubų oksidų pasidarymu pagrįstos sausos, spalvinės Co, Al, Zn ir Mg kokybinės reakcijos.

Kobalto (II) hidroksidas — $Co(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais kobalto (II) druskų tirpalus. Nuosėdos esti iš pradžių mėlynos, bet vėliau tampa rausvos. Pasidariusios nuosėdos nuo oro deguonies iš lėto oksidinasi iki rudo kobalto (III) hidroksido. Esant oksidintojų kaip Cl_2, Br, H_2O_2 ir kitų, oksidacija vyksta žymiai greičiau ir gali vykti net iki nepatvaraus $CoO_2 . nH_2O$ pasidarymo.

Kobalto (III) oksidas ir hidroksidas. Oksidintojai oksidina $Co(OH)_2$ iki rudo $Co(OH)_3$, kuris sunku paversti Co_2O_3, nes atskilus vandeniui atskyla ir dalis deguonies ir pasidaro mišrus, juodos spalvos Co(II) (III) oksidas — Co_3O_4. Kaitinami kobalto oksidai ir hidroksidai virsta CoO. Visi Co oksidai, redukuojami vandeniliu, duoda palaidą Co.

Kobalto fluoridas — CoF_2 pasidaro tirpinant Co karbonatą HF rūgštyje. Tirpalą garinant, išsiskiria rausvi $CoF_2 . 2H_2O$ kristalai. Tai yra bevandenė druska; lygiai kaip ir dvigubos druskos, pvz. K_2CoF_4 ji yra taip pat rausvos spalvos.

Kobalto chloridas — $CoCl_2$ gaunamas (bevandenis) degant kobaltui chloro srovėje arba atimant vandenį iš hidratų. Tai yra melsvi, tirpūs vandenyje (0° temp. 46,3 g $CoCl_2$ 100-te g H_2O), alkoholyje, acetone ir kituose organiniuose tirpikliuose milteliai. $CoCl_2$ yra labai higroskopinis ir nuo vandens nusidažo rausvai. Žinomi įvairių spalvų hidratai, pvz.:

$CoCl_2 . H_2O$ — mėlynai violetinis,
$CoCl_2 . 1^1/_2H_2O$ — tamsiai mėlynai violetinis,
$CoCl_2 . 2H_2O$ — rausvai violetinis,
$CoCl_2 . 4H_2O$ — raudonas,
$CoCl_2 . 6H_2O$ — rausvas.

Šildomas heksahidratas pasidaro mėlynas, net šildomi jo tirpalai, priklausomai nuo koncentracijos, pasidaro mėlyni arba violetiniai.

Tas pat reiškinys pastebimas dedant į tirpalą sieros, druskos rūgšties ir kai kurių chloridų ($CaCl_2$, $MgCl_2$). Spalvos pakitimas aiškinamas hidratacijos laipsnio kitimu.

Dvigubi kobalto chloridai, pvz. $2CsCl \cdot CoCl_2$, yra taip pat mėlynos spalvos. Kobalto chloridu įmirkytas šilkinis popierius sausame ore yra mėlynas, o drėgname rausvas.

$CoCl_2$ vartojamas kaip reagentas, be to, iš jo gaminami kiti kobalto junginiai.

Kobalto bromidas — $CoBr_2$ yra panašus į chloridą. Bevandenis jis yra žalias, pritraukęs vandens sudaro raudoną tirpalą. $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ raudoni kristalai yra taip pat higroskopiniai; 100° temp. virsta mėlynu $CoBr_2 \cdot 2H_2O$, o 130° temp. virsta bevandeniu.

Kobalto jodidas — CoJ_2 yra panašus į bromidą ir chloridą. Bevandenė druska yra pilkai žalios spalvos. Di- ir tetrahidratai yra žali, o $CoJ_2 \cdot 6H_2O$ yra tamsiai raudonas. Druskos tirpalai jau 20° temp. tampa žalsvi, o 35° temp. — aiškiai žali.

Kobalto nitratas — $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ gaunamas tirpinant palaidą kobaltą, CoO ar $CoCO_3$ prask. azoto rūgštyje. Tatai yra raudonos, tirpios monoklininės prizmės. Kaitinamas hidratas netenka $3H_2O$, o dar aukštesnėje temperatūroje — suskyla. Druska vartojama analizinėje chemijoje kaip reagentas, o pramonėje — kaip žaliava mėlyniems stiklo ir keramikos dažams gauti.

Kobalto (III) heksanitritai. Natrio druska — $Na_3Co(NO_2)_6$ vartojama kaip reagentas kalio ionams pažinti ir išskirti iš tirpalo. Ji gaunama leidžiant oro srovę į acto rūgštimi parūgštintą $Co(NO_3)_2$ ir $NaNO_2$ tirpalų mišinį. Pasidariusi druska išsiskiria iš tirpalo pridėjus alkoholio. Tatai yra tirpūs, geltoni milteliai.

Atitinkama kalio druska — $K_3Co(NO_2)_6$ nusėda suleidus kalio druskų ir $Na_3CO(NO_2)_6$ tirpalus. Kalio druska mažai tetirpsta šaltame vandenyje (1 : 1120,17° temp.), o karštame vandenyje ji skyla, atpalaiduodama NO; alkoholyje ir eteryje netirpsta. Kalio druska vartojama kaip dažas.

Atitinkama amonio druska yra labai panaši į kalio druską.

Kobalto sulfatai. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ gaunamas tirpinant Co, CoO arba $CoCO_3$ prask. sieros rūgštyje. Tai yra raudoni, ore patvarūs monoklininiai, tirpūs (20° temp. 36 g $CoSO_4$ 100-te g H_2O) kristalai. 40—50° temp. kristalinasi iš vandens $CoSO_4 \cdot 6H_2O$.

Virinant konc. sieros rūgštyje, pasidaro bevandenė, raudona druska. Yra žinomos ir dvigubos druskos, pvz. $(NH_4)_2SO_4 . CoSO_4 . 6H_2O$.

$Co_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ pasidaro elektrolizinant H_2SO_4 parūgštintą $CoSO_4$ tirpalą. Druska gaunama aušinant diafragma atskirtą anodo aplinką. Tatai yra nuo vandens skylančios, mėlynos adatėlės. Prask. sieros rūgštyje tirpsta neskildamas. Yra žinomi nepatvarūs kobalto (III) alūnai, pvz. $KCo(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Kobalto sulfitas — $CoSO_3 . 5H_2O$ pasidaro leidžiant SO_2 į vandenyje suspenduotą $Co(OH)_2$. Tatai yra mažai tirpūs, rausvi kristalai. Yra žinomos dvigubos druskos, pvz. $K_2Co(SO_3)_2$.

Kobalto sulfidai. Yra žinomi keturi Co sulfidai: CoS, Co_2S_3, Co_3S_4 ir CoS_2.

Kobalto sulfidas — CoS pasidaro suleidžiant Co^{++} druskų ir amonio sulfido tirpalus. Tatai yra juodos, netirpios nuosėdos. Šviežiai pagamintas sulfidas tirpsta prask. rūgštyse, bet, veikiant orui, greit virsta rygštyse netirpia modifikacija. Jis lengvai sudaro rudos spalvos zolius, kuriuos koaguliuoja CH_3COOH.

Kobalto (III) sulfidas — Co_2S_3 pasidaro lydant kobalto junginius su siera ir šarminių metalų karbonatais. Tatai yra pilki, rūgštims gana atsparūs kristalai. Kaitinant atskelia sierą.

Co_3S_4 randamas gamtoje kaip mineralas lineitas, kuriame dažnai dalis Co pakeista nikeliu.

CoS_2 pasidaro ilgai šildant CoO sulydytoje sieroje. Aukštesnėje temperatūroje jis atskelia sieros. Jo elementarinė gardelė panaši į pirito gardelę.

Kobalto karbonatas — $CoCO_3 . 6H_2O$ gaunamas pilant karbonatų tirpalą į CO_2 prisotintą kobalto druskų tirpalą. Nesant CO_2, pasidaro bazinis karbonatas. Normalus heksahidratas yra violetiniai raudonas, o bazinis — mėlynas. Kaitinant heksahidratą uždarame vamzdyje iki 140° temp., pasidaro rausvas, bevandenis karbonatas. Yra žinomi ir raudonos spalvos dvigubi karbonatai, pvz. $(NH_4)_2CO_3 . CoCO_3 . 4H_2O$.

Kobalto cianidas pasidaro reaguojant tirpale Co^{++} ir CN^{-} ionams. Tai yra vandenyje ir prask. rūgštyse netirpios nuosėdos. Amoniake arba $(NH_4)_2CO_3$ tirpale nuosėdos ištirpsta ir nudažo tirpalą geltonai. Išdžiovintų ant H_2SO_4 nuosėdų sudėtis yra $Co(CN)_2 . 2H_2O$. Druska tirpsta cianidų tirpaluose pasidarant nepatvarioms, violetinės spalvos kompleksinėms druskoms, pvz. $K_4Co(CN)_6$.

Kobalto rodanidas — $Co(CNS)_2 . 4H_2O$ gaunamas tirpinant $CoCO_3$ rodano rūgštyje ir garinant tirpalą ant sieros rūgšties. Tai yra raudonai violetiniai, labai higroskopiški, rombiniai kristalai. Koncentruoti tirpalai yra mėlynos, o praskiesti — raudonos spalvos.

Žinomi yra dvigubi rodanidai bendros $M_2^{I}Co(CNS)_4$ formulės. Mėlynos kalio arba amonio druskos naudojamos kobaltui identifikuoti. Jų mėlyna spalva pasireiškia pridėjus tirpalan acetono arba ekstrahuojant rodanidų mišinio tirpalą alkoholio ir eterio mišiniu.

Kobalto acetatas — $Co(CH_3COO)_2 . 4H_2O$ gaunamas tirpinant kobalto karbonatą acto rūgštyje. Tai yra raudona, tirpi druska, vartojama kaip reagentas ir lakų bei pokosto gamyboje.

Kobalto (II) oksalatas — $Co_2C_2O_4 . 2H_2O$ pasidaro suleidžiant oksalatų ir kobalto druskų tirpalus. Tai yra vandenyje netirpūs, rausvi milteliai. Jis tirpsta amonio karbonato tirpale. Yra žinomi ir tirpūs, raudonos spalvos, dvigubi oksalatai, pvz. $K_2C_2O_4 . CoC_2O_4 . 6H_2O$.

Kobalto (II) druskų amoniakatai pasidaro leidžiant amoniaką į stiprių rūgščių bevandenes druskas arba ir į tirpalus. Taip gaunamos raudonos $Co(NH_3)_6SO_4$ ir $Co(NH_3)_6Cl_2$ druskos. Tos druskos gerai tirpsta amoniako tirpaluose, o nuo alkoholio išsiskiria. Grynas vanduo tas druskas skaido. Amoniaką tose druskose gali pakeisti hidrazinas, hidroksilaminas ir kiti azoto organiniai junginiai.

Kobaltiakai yra kompleksiniai Co(III) junginiai, bendros $Co(NH_3)_6X_3$ formulės. Trivalentis kobaltas prijungia amoniaką žymiai stipriau negu dvivalentis; todėl, esant NH_3, net oro deguonis oksidina Co^{++} iki CO^{+++}, pasidarant kobaltiakams.

Pučiant orą į $CoCl_2$, NH_4Cl ir NH_3 tirpalą, pasidaro oranžiniai geltona $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ druska, kurios visas chloras nusodinamas sidabro ionais. Elektrinio laidumo matavimai rodo, kad druska skyla į keturis ionus.

Iš druskos tirpalo galima išskirti raudoną $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$ arba purpurinę $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ druską, kurioje vienas chloro atomas jau yra komplekse ir nuo Ag ionų nebenusėda.

Kobaltiakai savo sudėtimi yra panašūs į chromiakus. Jei pažymėsime rūgšties likučio ekvivalentą X, o metalo ekvivalentą M, tai kobaltiakų svarbesnieji tipai atrodys kaip 47 lent. paduota. Amoniaką čia gali pakeisti piridinas ir kiti organiniai azoto junginiai. Yra žinomi ir kelių branduolių kobaltiakai, pvz. $[(H_3N)_3 . Co . (OH)_3 . Co(NH_3)_3]X_3$.

I	$[Co(NH_3)_6]X_3$	$[Co(NH_3)_5(OH_2)]X_3$ $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$	$[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]X_3$
II	$[Co(NH_3)_5X]X_2$	$[Co(NH_3)_3(OH_2)_2X]X_2$ $[Co(NH_3)_4(OH_2)X]X_2$	$[Co(NH_3)_2(OH_2)_3X]X_2$
III	$[Co(NH_3)_4X_2]X$	$[Co(NH_3)_2(OH_3)_2X_2]X$	$[Co(NH_3)_3(OH_2)X_2]X$
IV	$[Co(NH_3)_3X_3]$		
V	$[Co(NH_3)_2X_4]M$		
VI		$[Co(OH_2)X_5]M_2$	
VII	$[CoX_6]M_3$		

Iš analizės. Kobaltas priklauso amonio sulfido analizinei grupei. Pasidaręs CoS nebeištirpsta prask. HCl ir tuo būdu patenka drauge su NiS. Kokybiškai kobaltas pažįstamas ir kiekybiškai nuo nikelio atskiriamas mažai tirpaus $K_3[Co(NO_2)_6]$ pavidalu. Kita jautri kobaltui šalia nikelio aptikti reakcija yra jo žalsvo dvigubo karbonato pasidarymas, oksidinant bromu.

Kiekybiškai kobaltas nustatomas jo druskų amoniakinių tirpalų elektrolize, esant $(NH_4)_2SO_4$. Kartais Co išskiriamas CoO pavidalu, kuris redukuojamas vandeniliu. Ir vienu ir kitu atveju pasveriamas palaidas kobaltas.

4. NIKELIS

Nikelis pažintas kaip atskiras elementas 1751 m. Jisai išskirtas iš mineralo kupfernikelio — NiAs, kuris tais laikais buvo laikomas vario mineralu. Kadangi iš to mineralo nepasisekdavo gauti vario, tai žodis „nikel" buvo laikomas keiksmažodžiu. 1775 m. buvo tiksliau nustatyti nikelio savumai ir konstatuota jo panašumas į geležį.

Nikelis randamas gamtoje junginiuose su siera, arsenu ir stibiu. Svarbiausi nikelio mineralai yra šie: m i l e r i t a s — NiS, k u p f e r n i k e l i s — NiAs, g e r s d o r f i t a s — NiAsS, u l m a n i t a s — NiSbS ir g a r n i e r i t a s arba nepastovios sudėties magnio-nikelio silikatas. Nemažos reikšmės nikeliui gauti turi kai kurie geležies mineralai, ypač FeS, nes jame esti kartais iki 3% nikelio. Palaido nikelio randama meteorituose.

Nikelio mineralų yra Tarybų Sąjungoje, Naujojoje Kaledonijoje, Kanadoje ir kitur.

Gavimas. Nikelis dažniausiai gaunamas iš vario, švino perdirbtų mineralų atmatų, iš garnierito ir iš FeS. Nikeliui nuo prie-

maišų atskirti panaudojama jo didelė trauka į sierą. Eksploatuojamas mineralas lydomas su kitais sierą atskeliančiais mineralais, kad pasidarytų Ni_3S_2. Susidaręs sulfidas kaitinamas ore ir paverčiamas NiO. Nikelio oksidas sumaišomas su smulkiomis medžio anglimis bei miltais ir mišinys supresuojamas į kubus; juos kaitinant gaunami koringo nikelio kubai.

Savumai. Nikelis yra sidabro baltumo, labai blizgantis metalas; lyg. sv. 8,85, lyd. temp. 1452°. Nikelis lengvai kalamas, poliruojamas, šveisuojamas, tempiamas ir plojamas. Jis yra mažiau feromagnetingas už geležį, jo elektrinis laidumas (18° temp.) sudaro 13,8% sidabro arba 14,9% vario laidumo, o šilimos laidumas sudaro 15% sidabro šilimos laidumo.

Kompaktinis Ni kambario temperatūroje yra labai atsparus vandeniui ir orui. Labai smulkus Ni esti piroforinis. Ni viela gryname deguonyje dega. Kaitinama Ni skarda pajuosta kaip plienas. Prask. rūgštys veikia Ni silpniau negu geležį. Nikelis lengvai tirpsta prask. HNO_3, o konc. HNO_3 nikelį, kaip ir Fe, pasyvina. Kaitinamas Ni reaguoja su Cl_2, Br, Sb ir P. Daug P turintis nikelis yra trapus, bet nedideli P kiekiai (iki 0,3%) padidina Ni kalumą. Sulydytame nikelyje anglis tirpsta net iki 6%, bet stingstant, C išsiskiria grafito pavidalu. Nikelis turi didelę trauką į Al. Lydant Ni su Al ekviatominiais kiekiais 1300° temperatūroj, reakcija vyksta su sprogimu, pasidarant NiAl. Žinomi $NiAl_2$ ir $NiAl_3$ junginiai lydant skyla. Nikelis su Co ir Fe gamina mišinius bet kuriais kiekių santykiais. Su Cr ir Mn nikelis minšta beveik neribotais kiekių santykiais, o su Tl ir Pb — ribotais. Įkaitęs Ni skaido NH_3 į N_2 ir H_2 (katalitiškai). Smulkus nikelis sugeria vandenilį ir net duoda hidridą NiH_2. Tuo nikelio savumu reikia aiškinti jo katalitišką veikimą hidrinimo reakcijose.

Vartojimas. Nikelis, dažniausiai lydinyje su variu, buvo vartojamas monetoms kalti; yra žinoma ir gryno nikelio monetų. Įvairūs nikelio lydiniai vartojami smulkiems daiktams ir techniniams lydiniams gaminti. Alpaga (naujasidabris, argentanas) yra 10—20% Ni, 40—70% Cu ir 5—40% Zn lydinys. Tatai yra sidabro baltumo, gerai poliruojamas, patvarus lydinys. Kons-

tantanas yra 40% Ni, 60% Cu ir mažo kiekio Mn lydinys; nikelinas susideda iš 31% Ni, 56% Cu, ir 13% Zn ir šiek tiek Mn; manganinas — 4% Ni, 12% Mn, 84% Cu. Šie lydiniai pasižymi didele elektrine varža, kuri mažai tekinta su temperatūra; todėl jie vartojami įvairių elektrinių aparatų, ypač varžynų įvijoms daryti. Chromnikelio (nichromo) viela susideda iš 60% Ni, 40% Cr su trupučiu geležies; jisai vartojamas elektra kaitinamų aparatų įvijoms daryti. Iš gryno nikelio taip pat daromi kai kurie daiktai, pvz. virtuvių keptuvės ir katilai, laboratorinės replės, šaukštai, špateliai, tigliai ir pan. Nemaža nikelio suvartojama geležiniams daiktams nikeliuoti, kad jie būtų gražesni ir nerūdytų. Daugiausia nikelio suvartojama specialaus plieno pramonėje, nes nikelis padidina plieno tvirtumą ir atsparumą rūdijimui. Nerūdijantis plienas susideda iš 8% Ni, 18% Cr ir apie 74% Fe. Smulkus nikelis ir nikelio oksidas vartojami katalizatoriais hidrinant (kietinant) riebalus.

Nikelio druskos vartojamos nikeliavimo vonioms ruošti ir kartais keramikai dažyti.

Nikelio junginiai. Nikelis savo junginiuose esti beveik visada dvivalentis teigiamas. Nikelio druskų tirpalai ir druskos su kristalizaciniu vandeniu yra šviesiai žalios spalvos, o bevandenės druskos esti įvairiai nudažytos. Žinomi ir nikelio kompleksiniai junginiai, bet Ni kompleksai yra mažiau patvarūs už Co, ypač už Co^{+++} kompleksus. Nikelio oksidai yra panašūs į kobalto oksidus.

Nikelio karbonilas — $Ni(CO)_4$ pasidaro leidžiant CO į smulkų nikelį 100° temp. Tatai yra bespalvis, nuodingas skystis; vir. temp. 43°, lyd. temp. — 25°, lyg. sv. (20°) 1,31. Nikelio karbonilas izoliuotas nuo oro yra patvarus. Ore iš lėto oksidinasi. Uždegtas dega šviesia liepsna. Vandenyje netirpsta, bet tirpsta eteryje, benzole ir chloroforme. Prask. rūgštys ir šarmai jo neveikia. Konc. HNO_3 arba Cl_2 jį suardo, pasidarant nikelio druskoms ir CO_2 arba $COCl_2$. Jis nuo konc. H_2SO_4 sprogsta. Leidžiant jo garus pro įšildytą iki 200° temp. vamzdelį, pasidaro blizgantis nikelio veidrodis. Jo garų mišinys su oru sprogsta.

Nikelio oksidas — NiO pasidaro kaitinant $Ni(OH)_2$, $NiCO_3$ ar $Ni(NO_3)_2$. Tatai yra vandenyje netirpūs, bet rūgštyse tirpūs, žali milteliai. Staiga įkaitintas jis virsta pilkais, blizgančiais ok-

taedrais, kurie sunkiai betirpsta rūgštyse. Ir gamtoje NiO kartais randamas žalių kristaliukų pavidalu (bronzenitas). NiO vartojamas emalėms ir stiklui (pilkai) dažyti.

Nikelio (III) oksidas — Ni_2O_3 pasidaro atsargiai kaitinant ore $NiCO_3$ arba $Ni(NO_3)_2$ iki 300°. temp. Tatai yra juosvi milteliai, kurie, tirpdami HCl, atpalaiduoja Cl_2, o tirpdami deguoninėse rūgštyse, atpalaiduoja O_2. Yra žinomas hidratas $Ni_2O_3 . 2H_2O$.

Ni_2O_3 susidarymu yra pagrįstas nikelio (Edisono) akumuliatoriaus veikimas, kurio vienas elektrodas yra smulki geležis, kitas — Ni_2O_3 su nikelio milteliais (laidumui padidinti), o elektrolitas — KOH tirpalas. Nikelio akumuliatoriaus įkrovimo ir iškrovimo reakcija išreiškiama lygtimi:

iškrovimas

$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2.$$

įkrovimas

Nikelio akumuliatorius yra patogus tuo, kad jis negenda nuo didelės srovės, lygiai kaip ir ilgai stovėdamas neįkrautas. Įkrauto akumuliatoriaus įtampa siekia 1,3 voltų.

Nikelio hidroksidas — $Ni(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais nikelio druskų tirpalus. Tai yra žalsvi milteliai, kurie, būdami kontakte su tirpalu, virsta kristaliniais. Jisai tirpsta rūgštyse, amoniake ir amonio druskų tirpale. Kaitinamas hidroksidas virsta NiO.

Nikelio chloridas. Bevandenė druska — $NiCl_2$ gaunama deginant nikelį Cl_2 srovėje arba kaitinant hidratus. Tatai yra geltoni, blizgantieji, lengvai sublimuojami kristalai, lyg. sv. 2,56. Atsargiai kaitinami ore, virsta NiO. Tirpsta vandenyje ir alkoholyje (100 g H_2O 20° temp. tirpsta 64 g $NiCl_2$). Iš žalio vandeninio tirpalo kristalinasi žalias $NiCl_2 . 6H_2O$, kuris, laikomas ant H_2SO_4, virsta $NiCl_2 . 2H_2O$. Yra žinomos ir dvigubos druskos, pvz. žalias $NH_4Cl . NiCl_2 . 6H_2O$, geltonas $CsCl . NiCl_2$ ir kitos.

Kiti nikelio halogenidai yra panašūs į chloridą.

Nikelio nitratas — $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ kristalinasi iš Ni, NiO, $NiCO_3$ ir kt. tirpalų azoto rūgštyje. Tatai yra žali, monokliniai kristalai; virš 55° temp. kristalinasi trihidratas. Nitratas vartojamas keramikoje kaip rudas dažas.

Nikelio nitritas gaunamas garinant $NiSO_4$ ir nitritų tirpalų mišinį. $Ni(NO_2)_2$ yra raudonai geltoni kristalai, duodantieji žalius tirpalus. Yra žinomos ir dvigubos druskos, pvz. rusvai raudoni $K_4Ni(NO_2)_2$ oktaedrai.

Nikelio sulfatas pasidaro tirpstant Ni, NiO ar $NiCO_3$ prask. sieros rūgštyje. Aušt ant tirpalui, kristalinasi $NiSO_4 . 6H_2O$, kuris žinomas dviejose modifikacijose: 31,5—53,3° temperatūroje melsvai žali kvadratinės sistemos kristalai, o virš 53,3° žali monokliniai kristalai. Iš vandeninių tirpalų kristalinasi rombiniai, žali $NiSO_4 . 7H_2O$ kristalai. Tuose kristaluose galima 21% Ni pakeisti geležimi.

Kai tirpale drauge su $NiSO_4$ yra amonio ar šarminių metalų sulfatų, tai kristalinasi dvigubos druskos $M_2^ISO_4 . NiSO_4 . 6H_2O$ sudėties. Tos dvigubos druskos yra izomorfinės su atitinkamom Co, Fe ir Mg dvigubom druskom. Mėlynai žalias $(NH_4)_2SO_4 . NiSO_4 . 6H_2O$ vartojamas nikeliavimui.

Nikelio sulfidai. Amonio sulfidas nusodina nikelio druskų tirpaluose juodą NiS, kuris, panašiai į CoS, iš pradžių tirpsta prask. rūgštyse, bet, būdamas kontakte su oru, virsta prask. rūgštyse netirpia modifikacija. NiS lengvai sudaro rudos spalvos zolius, kuriuos aukštesnėje temperatūroje koaguliuoja acto rūgštis. Gamtoje randamas NiS (mileritas) yra heksagonalinės, plaukų pavidalo, blizgančios, geltonos arba rudai juodos adatėlės.

Kaitinant $NiCO_3$, K_2CO_3 ir S mišinį, pasidaro tamsiai pilkas NiS_2, kurio elementarinė gardelė yra tolygi CoS_2, FeS_2 ir MnS_2 gardelėms.

Gamtoje randamas nikelio sulfidas Ni_3S_4 sudėties (polidineitas).

Lydant nikelį su siera, gaunamas sulfidas Ni_2S_3 sudėties.

Lydant NiO su S ir dideliu K_2CO_3 pertekliumi, pasidaro geltonas, blizgantis dvigubas sulfidas $K_2S . 3NiS$ sudėties. Yra žinomas ir raudonas $BaS . 4NiS$.

Nikelio fosfatai. Nikelis su įvairiomis fosforo rūgštimis duoda netirpias vandenyje, bet tirpias rūgštyse druskas. Suleidžiant Ni druskų tirpalą su Na_2HPO_4, pasidaro žalsvas $Ni_3(PO_4)_2 . 7H_2O$, o amonio fosfatas duoda NH_4NiPO_4 druską.

Nikelio karbonatas — $NiCO_3 . 6H_2O$ pasidaro suleidžiant Ni druskų tirpalus su šarminių metalų hidrokarbonatų tirpalais. Tatai yra smulkūs, žalsvi kristalai. Karbonatų tirpalai nusodina bazinį nikelio karbonatą. Amonio hidrokarbonatas nusodina $NiCO_3 . 6H_2O$ ir $NH_4HCO_3 . NiCO_3 . 4H_2O$ druskų mišinį. Yra žinomi ir

kiti dvigubi karbonatai, pvz. žolės žalumo $Na_2CO_3 . NiCO_3 . 10H_2O$, obuolio žalumo $K_2CO_3 . NiCO_3 . 4H_2O$. Nikelio karbonatas vartojamas kaip dažas keramikoje ir kaip žaliava kitiems Ni junginiams gaminti.

Nikelio cianidas pasidaro suleidus nikelio druskų ir cianidų tirpalus. Tatai yra vandens turinčios, žalsvos nuosėdos, kurios kaitinamos 180—200° temp. virsta rudai geltonu $Ni(CN)_2$. Naujai nusėdęs cianidas tirpsta cianidų tirpaluose ir duoda geltoną tirpalą, kurį garinant, išsiskiria dvigubos druskos, pvz. geltonas $2NaCN . Ni(CN)_2 . 3H_2O$. Stiprios rūgštys suardo dvigubus nikelio cianidus ir išskiria $Ni(CN)_2$.

Veikiant dvigubų cianidų tirpalus atominiu vandeniliu, tirpalas nusidažo raudona spalva. Čia Ni^{++} redukuojamas iki Ni^{+}.

Nikelio rodanidas — $Ni(CNS)_2$ gaunamas tirpinant $NiCO_3$ rodano rūgštyje. Tatai yra vandenyje tirpi druska. Tirpalai yra žalios spalvos, o bevandenė druska — geltonai ruda. Yra žinomos dvigubos druskos, pvz. žalia $2NaCNS . Ni(CNS)_2 . 8H_2O$, mėlyna $4KCNS . Ni(CNS)_2 . 4H_2O$ ir kitos.

Nikelio acetatas — $Ni(CH_3COO)_2 . 4H_2O$ išsiskiria garinant žemoje temperatūroje $Ni(OH)_2$ tirpalą acto rūgštyje. Tatai yra obuolio žalumo, tirpūs (1 : 6) kristalai. Tirpalai yra saldūs. Šildant tirpalą, vyksta hidrolizė ir išsiskiria $Ni(OH)_2$.

Nikelio oksalatas pasidaro suleidžiant nikelio druskų tirpalus su oksalo rūgšties tirpalais. 100° temperatūroje išdžiovinta druska yra žalsvi, netirpūs vandenyje, bet tirpūs stipriose rūgštyse ir amoniake $NiC_2O_4 . 2H_2O$ milteliai. Verdančiame $K_2C_2O_4$ tirpale druska šiek tiek tirpsta; tirpalui auštant, išsiskiria mažai tirpi, šviesiai žalia, dviguba $K_2C_2O_4 . NiC_2O_4 . 6H_2O$ druska.

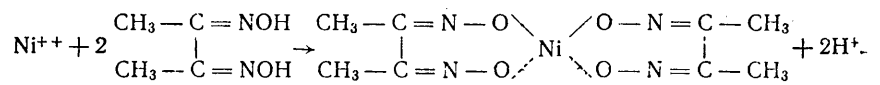
Amoniakatai pasidaro leidžiant NH_3 į bevandenes nikelio druskas arba suleidžiant nikelio druskų ir amoniako tirpalus. Taip gaunamos silpnai violetinės $NiCl_2 . 6NH_3$ ir $NiSO_4 . 6NH_3$ druskos. Yra žinomi ir kitokie junginiai, pvz. mėlyni $NiSO_4 . 4NH_3 . 2H_2O$ ir $Ni(NO_3)_2 . 4NH_3 . 2H_2O$.

Yra pagrindo manyti, kad tose druskose amoniakas ir H_2O yra prijungti taip, kaip kobalto amoniakatuose. Tuo būdu kompleksiniai ionai čia yra $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ ir $[Ni(NH_3)_4(OH_2)_2]^{++}$. Nikelio amoniakatai yra tirpūs. Dėl jų pasidarymo tirpsta amoniake daugelis vandenyje netirpių nikelio junginių, pvz. $Ni(OH)_2$, fosfatai ir pan. Kadangi nikelio, kaip ir vario amoniakatai, yra dažniausiai mėlyni, tai ilgą laiką ir buvo nikelio mineralai laikomi vario mineralais.

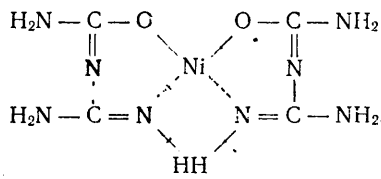
Yra žinoma daug nikelio amoniakatų, kuriuose Ni koordinacijos skaitmuo yra mažesnis negu 6. Be to, amoniakatų NH_3 gali būti pakeistas įvairiom organinėm bazėm, pvz. anilinu, piridinu ir pan.

Iš analizės. Sistemingoje analizės eigoje nikelis atskiriamas drauge su kobaltu (iš prask. HCl) netirpių sulfidų pavidalu. Nikelis atskiriamas nuo

kobalto nusodinant jį iš kompleksinių cianidų KOH, Br arba Cl_2. Dar dažniau nikelis atskiriamas nuo Co amoniakiniame tirpale dimetilglioksimu — $(CH_3)_2 . C_2 . (NOH)_2$ (Čugajevo reagentas). Netirpaus, raudono, nikelio dimetilglioksimo pasidarymo reakcija rašoma taip:



Tokio tipo junginiai vadinami v i d u j i n i a i s k o m p l e k s a i s, jie yra mažai tirpūs. Panašią, netirpią, geltoną druską nikelis duoda ir su diciandiamidino sulfatu — $(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4$. Tų geltonų nuosėdų struktūra rašoma taip:



Dimetilglioksimas ir diciandiamidino sulfatas įgalina ne tik pažinti nikelį, bet ir jį kiekybiškai nustatyti.

Dažnai nikelis nustatomas elektrolizinant jo amoniakinius druskų tirpalus ir išskiriant nikelį prie katodo.

5. RUTENIS

Platinai gimininių metalų kasyklose rutenis yra visų rečiausias elementas, nors paprastųjų metalų sulfiduose rutenis, lygiai kaip ir platina, randamas vienodais, bet labai mažais, praktiškos reikšmės beveik neturinčiais kiekiais. Rutenis rastas rusų chemiko Klauso 1845 m. Rutenis išskiriamas dažniausiai iš neištirpusių likučių, veikiant platinos metalus HCl ir HNO_3 mišiniu. Gamtoje randamas labai retas mineralas l a u r i t a s yra RuS_2 su osmio priemaišomis.

Savumai. Rutenis yra baltas, nepaprastai kietas, trapus, labai aukštos lyd. temp. metalas. Voltos lanke lydomas metalas garuoja. Kaitinamas ore oksidinasi ir lekia RuO_4 pavidalu. Jo lyg. sv. yra 12,3. Smulkus rutenis absorbuoja daug H_2 ir O_2. Jis lengvai perduoda H_2 ir O_2 kitoms medžiagoms, todėl yra geras katalizatorius NH_3 sintezėje ir taip pat alkoholio oksidinimo reakcijoje, pasidarant aldehidui ir acto rūgščiai. Koloidinis rute-

nis gaunamas redukuojant rutenio druskas hidrazinu, esant gumiarabiko. Nesant oro deguonies, rūgštys ir jų mišiniai neveikia rutenio. Turinti deguonies HCl rūgštis iš lėto veikia rutenį. Kaitinamas ore rutenis pajuosta, nes jo paviršius oksidinasi. Oksidinančioje liepsnoje kaitinamas rutenis sudega iki juodo RuO_2, skleisdamas būdingą RuO_4 kvapą. Kaitinamas smulkus rutenis reaguoja su Cl_2 ir F_2, bet nereaguoja su siera; tačiau rutenio druskų tirpaluose pasidaro juodai rudas rutenio sulfidas. KOH su KNO_3 arba K_2CO_3 su $KClO_3$ taip pat ir peroksidai aukštoje temperatūroje veikia rutenį, pasidarant rutenatams — M_2RuO_4. Šarminių metalų hipochloritų tirpalai tirpina smulkų rutenį paversdami jį tetroksidu.

Vartojimas. Rutenis vartojamas lydiniams ir papuošalams daryti. Rutenio — iridžio lydinys su iridžiu vartojamas pirometrams daryti. Tokiu pirometru matuojama temperatūra net virš 1600°. Rutenio trichloridas vartojamas kaip dažas mikroskopijoje.

Rutenio junginiai. Žemesnėse temperatūrose Ru, reaguojant su deguoniu, duoda mėlynai juodą RuO_2. Virš 600° temp. pasidaro pėdsakai RuO_4, kuris žemesnėse temperatūrose skyla. Žinomas yra ir Ru_2O_3. Tie trys oksidai ir parodo svarbiausius Ru valentingumus. Kompleksinuose junginiuose Ru esti ir dvivalentis.

Rutenio dioksidas — RuO_2 pasidaro kaitinant smulkų rutenį, jo chloridą arba sulfidą deguonies srovėje. Tai yra mėlynai juodi, rūgštims atsparūs milteliai, kurie aukštoje temperatūroje skyla į elementus. 930° temp. deguonies spaudimas rutenio diokside siekia 36 mm (Hg).

Rutenio tetroksidas — RuO_4 pasidaro leidžiant Cl_2 į šarminių metalų rutenatų arba į pašarmintus kitokių rutenio junginių tirpalus. Tatai yra geltonos, savotiško kvapo, tirpios adatėlės. Lydosi 25° temperatūroje į oranžinį skystį, kuris 108° temp. sprogsta. RuO_4 lekia jau ir kambario temperatūroje. Jis patvarus tik būdamas sausas ir apsaugotas nuo šviesos. Labai lengvai jis reaguoja su organinėmis medžiagomis ir virsta juodu RuO_2. RuO_4 garai erzina gleivinę, nudažo juodai (RuO_2) odą, atpalaiduoja Cl_2 iš HCl, pasidarant RuO_2Cl_2. Su HCl pertekliumi duoda $RuCl_4$, kuris hidrolizinasi iki $Ru \cdot OH \cdot Cl_3$.

Chloridai. Kaitinant rutenį Cl_2 srovėje, pasidaro rudai juodas, kristalinis, vandenyje ir rūgštyse netirpus $RuCl_3$. Veikiant RuO_4 druskos rūgštimi, pasidaro nepatvarus $RuCl_4$. Kaitinant $RuCl_3$ vandenilio srovėje, gaunamas palaidas metalas, o kaitinant deguonies srovėje, pasidaro RuO_2.

Rutenio chloridai lengvai sudaro acidojunginius, pvz. heksachloro rutenatus — $M_2(RuCl_6)$, dekachloro oksidirutenatus — $M_4[Ru_2Cl_{10}O]$ ir pentachloro akvorutenatus — $M_2[RuCl_5(OH)_2]$.

Rutenatai. Smulkus Ru, lydomas KOH ir $KClO_3$ ar KNO_3 mišinyje, virsta rutenatu, kuris išsikristalina, garinant sulydytos masės tirpalą. $K_2RuO_4 . H_2O$ yra žalsvos, pereinamoje šviesoje rausvos prizmės. Leidžiant Cl_2 į rutenato tirpalą, išsikristalina juodi perrutenato — $KRuO_4$ kvadratiniai kristalai. Perrutenatas yra patvarus tik iki 200° temp. Rutenatai ir perrutenatai yra daug kuo panašūs į manganatus ir permanganatus.

Kompleksiniai rutenio junginiai. Yra žinoma daug rutenio kompleksinių junginių. Dvivalenčio rutenio kompleksiniai cianidai yra patvarūs. Bespalvė, šaltame vandenyje mažai tirpi $K_4Ru(CN)_6 . 3H_2O$ druska yra izomorfinė su atitinkama geležies druska. Yra žinoma tri-, ketur- ir šešiavalenčio rutenio kompleksiniai junginiai, pvz. $M_2RuCl_5(NO)$, $M_2RuO_2Cl_4$ ir t. t.

6. OSMIS

Osmis aptiktas 1804 m., bet jau ir prieš tai buvo pastebėta, kad platinos mineralų HCl ir HNO_3 mišinyje netirpstančios liekanos (osmio iridis), sulydytos su K_2CO_3 ir po to veikiamos HNO_3, atpalaiduoja akis griaužiančias, organines medžiagas; tai yra juodai dažančios, savotiško kvapo dujos. Tos dujos, kaip vėliau paaiškėjo, galėjo būti tik OsO_4.

Osmis randamas platinos mineralus veikiant druskos ir azoto rūgščių mišiniu, netirpaus, vadinamojo osmio iridžio pavidalu. Osmio iridyje esti 17—80% osmio, o patsai osmio iridis sudaro 0,5—2,5% platinos mineralų. Atskirais atvejais osmio iridžio kiekis platinos mineraluose siekia kelias dešimtis procentų.

Savumai. Osmis yra pilkas, kietas, trapus metalas; lyg. sv. 22,5, lyd. temp. apie 2500°. Tatai yra visų aktingiausias ir visų lengviausiai nunuodijamas katalizatorius.

Osmis lengvai jungiasi su deguonim į lakų OsO_4, todėl smulkus metalas visada kvepia osmio tetroksidu. Kadangi osmio tetr-

oksido garai, palietę dulkes, riebalus ir įvairias kitas organines medžiagas, virsta juodu, nelakiu OsO_2, tai buteliukai su smulkiu osmiu esti juodai nudažyti. Kaitinamas smulkus osmis lengvai oksidinasi, bet kompaktinio metalo oksidacija kambario temperatūroje yra beveik nepastebima. Smulkų osmį oksidina konc. HNO_3, karšta konc. H_2SO_4, sulydyti pirosulfatai, hipochloritų tirpalai ir pan. Kaitinamas osmis jungiasi su siera, fluoru ir chloru, bet nesijungia su bromu ir jodu.

Lydant osmį su K_2CO_3 deguonies įtakoje arba pridėjus KNO_3 ar $KClO_3$, susidaro K_2OsO_4. Parūgštinant sulydytą masę, vyksta oksiredukcija pasidarant OsO_4 ir OsO_2.

Vartojimas. Seniau osmis buvo vartojamas elektros lempučių kaitinimo siūleliams daryti (osramo lempos). Dabar osmis vartojamas kaip katalizatorius. OsO_4 vartojamas mikroskopijoje histologiniams preparatams dažyti.

Osmio dioksidas — OsO_2 pasidaro redukuojant OsO_4. Tatai yra juodi, H_2O ir rūgštyse netirpūs milteliai, kurie kaitinami ore, virsta OsO_4, o kaitinami su H_2, virsta palaidu osmiu.

Osmio tetroksidas — OsO_4 pasidaro veikiant osmį arba osmio junginius deguoniu ar lengvai deguonį atskeliančiais junginiais. Dažniausiai OsO_4 gaunamas leidžiant orą į osmio junginių CrO_3 ir H_2SO_4 mišinį. Išlėkęs OsO_4 išsikristalina aušinamame indegelsvų, monoklininių kristalų pavidalu. OsO_4 lyd. temp. 40°, vir. temp. apie 100°, OsO_4 lekia jau ir kambario temperatūroje, jo garai turi biaurų, būdingą, chlorą primenantį kvapą. Jis ėda gleivines ir yra labai pavojingas kvėpavimo takams. OsO_4 yra oksidintojas; ta jo savybė naudojama mikroskopijoje, nes jis juodai dažo audinius, virsdamas nelakiu OsO_2. Vandenyje mažai tetirpsta, bet gerai tirpsta šarmuose pasidarant osmenatams.

Osmio halogenidai. Osmio fluoridai gaunami tiesiog iš elementų 250° temperatūroje. OsF_8 yra geltoni, tirpūs kristalai, lyd. temp. 34,4°, vir. temp. 47,5°. OsF_6 yra žali, netirpūs ir nelakūs kristalai. Yra žinomas ir OsF_4.

Aukštoje temperatūroje osmis (su Cl_2) duoda įvairių chloridų. $OsCl_4$ yra juodi, blizgantieji kristalai, kurie kaitinami lekia nesilydydami. Vanduo $OsCl_4$ iš lėto skaido.

$OsCl_3$ yra rudai juodi, higroskopiniai milteliai, H_2O jų neskaido.

$OsCl_2$ yra tamsiai ruda, netirpi medžiaga.

Osmatai gaunami veikiant alkoholiu OsO_4 tirpalą atitinkamuose šarmuose. Šarminių metalų osmatai M_2OsO_4 yra spalvotos, tirpios medžiagos. Jų spalva priklauso nuo kristalizacinio vandens kiekio. $K_2OsO_4 . 2H_2O$ yra raudonai violetinis. Osmatai ore oksidinasi, atpalaiduoja OsO_4 ir išskiria OsO_2. Dalis osmatų deguonies pakeičiama neigiamomis grupėmis, pasidarant osmilo — $M_2OsO_2X_4$ ir oksiosmilo $M_2OsO_3X_2$ druskoms.

Osmenatai gaunami veikiant šarmais OsO_4 arba veikiant ozonu osmatų ir šarmų tirpalų mišinius. Yra žinoma (Čugajevo darbai) keletas nepatvarių osmenatų, pvz. $OsO_4 . 2KOH$ ir pan.

Kompleksiniai osmio junginiai. Osmis panašiai į rutenį duoda visą eilę kompleksinių junginių. Iš dvivalenčio osmio heksaciano rūgšties — $H_4(OsCN)_6$ gaunami gelsvi monoklininiai kalio druskos — $K_4Os(CN)_6 . 3H_2O$ kristalai. Iš trivalenčio osmio kompleksinių junginių paminėtinas geltonas kalio pentanitro osmatas — $K_2Os(NO_2)_5$. Žinoma ir atitinkama chloro druska — $K_3(OsCl_6)$. Iš keturvalenčio osmio kompleksinių junginių paminėtina tamsiai raudona heksachloro druska — $K_2(OsCl_6)$, gaunama, dedant KCl ir alkoholio į OsO_4 tirpalą kalio šarmuose. Žinomi ir atitinkami sulfitai, pvz. $Na_2[Os(SO_3Na)_6]$. Šešiavalenčio osmio kompleksinius junginius sudaro jau paminėti osmilo ir oksiosmilo junginiai.

7. RODIS

Rodis randamas platinos mineraluose ir kartais auksingame smėlyje. Rodis atrastas 1803 m.

Savumai. Rodis yra minkštas, kalus metalas, lyg. sv. 12,47, lyd. temp. 1970°. Sulydytame rodyje ištirpsta apie 7% anglies, kuri, metalui aušant, išsiskiria grafito pavidalu. Redukuotas, smulkus rodis yra geras katalizatorius daugelyje reakcijų, pvz. šarminiame tarpe alkoholį paverčia acetatu ir atpalaiduoja H_2. Kaitinamas ore rodis iš lėto oksidinasi iki Rh_2O_3, kuris aukštesnėje temperatūroje vėl suskyla. Aukštoje temperatūroje Rh jungiasi su chloru į $RhCl_3$. Grynas, kompaktinis Rh rūgštyse netirpsta, o smulkus Rh tirpsta HCl ir HNO_3 mišinyje, karštoje konc. H_2SO_4 ir net HCl veikiant oro deguoniui. Raudonoje kait-

roje rodis ištirpsta $KHSO_4$ ir virsta tirpiu $Rh_2(SO_4)_3$, o kaitinant Rh su soda ir salietra, susidaro netirpūs oksidai.

Vartojimas. Rodis vartojamas termoelementams gaminti lydinyje su platina (Pt 90%, Rh 10%). Rodžio termoelementai yra patvaresni už iridžio, nes rodis yra ne tiek lakus kaip iridis.

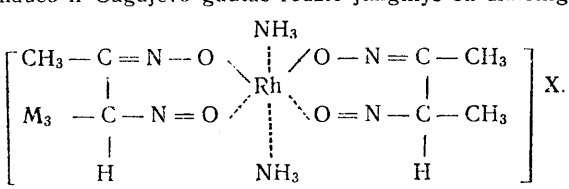
Rodžio junginiai. Beveik visuose savo junginiuose rodis esti trivalentis, tik su deguoniu ir fluoru žinomi kitokio Rh valentingumo junginiai.

Rodžio oksidas — Rh_2O_3 susidaro kaitinant nitratą arba palaidą metalą ore. Tatai yra pilki, rūgštyse netirpūs milteliai. Veikiant rodžio druskas šarmais, išsiskiria geltonas, rūgštyse tirpus hidroksidas — $Rh_2O_3 . 5H_2O$, kuris kaitinamas vėl virsta netirpiu Rh_2O_3.

Rodžio dioksidas — RhO_2 pasidaro kaitinant rodį su sodos ir salietros mišiniu. Tatai yra rūgštyse netirpūs milteliai, gaminantieji savotiškus junginius, o gal ir adsorbcijos produktus su kitais oksidais, pvz. $BaO . 12RhO_2$, $K_2O . 6RhO_2$ ir $Na_2O . 8RhO_2$.

Rodžio chloridai. Bevandenis $RhCl_3$ gaunamas leidžiant chlorą į raudonai įkaitintą rodį. Tai yra raudona, vandenyje ir rūgštyse netirpi medžiaga. Virš 440° temp. jis suskyla į elementus. $RhCl_3 . 4H_2O$ gaunamas tirpinant druskos rūgštyje $Rh_2O_3 . 5H_2O$. Tatai yra raudona, higroskopinė, vandenyje ir alkoholyje tirpi medžiaga. Šildant HCl srovėje 180° temp., atskelia vandenį, bet lieka tirpi, o pašildyta aukštesnėje temperatūroje virsta netirpia modifikacija. Panašiai elgiasi rodžio bromidas ir jodidas.

Rodžio kompleksiniai junginiai yra panašūs į chromo ir kobalto kompleksinius junginius. Junginiai su kompleksiniu kationu yra žinomi kelių tipų, pvz. $[Rh(NH_3)_6]X_3$, $[Rh(NH_3)_5(OH_2)]X_3$, $[Rh(NH_3)_5X]X_2$ ir pan. Tiems tipams priklauso ir Čugajevo gautas rodžio junginys su dimetilglioksimu:



Rodžio kompleksinių junginių sudėtis su kompleksiniu anionu išreiškiama bendra $M_3^I[RhX_6]$ formule.

8. IRIDIS

Iridis randamas gamtoje lydiniuose su platina arba su osmiu. Vadinamasis osmio iridis (Os ir Ir lydinys) randamas visuose platinos metalų mineraluose. Šiek tiek iridžio randama ir aukse.

Iridis atrastas 1804 m.

Savumai. Iridis yra sidabro baltumo kietas ir trapus metalas, lyg. sv. 22,4, spec. šil. 0,0375, lyd. temp. yra mažai žemesnė negu Os. Iridis nekalus net raudonoje kaitroje. Sulydytas Ir ištirpina truputį anglies, bet auštant anglis išsiskiria grafito pavidalu. Smulkus Ir absorbuoja nemažai vandenilio. Iridis turi mažiau katalitinių savumų negu Pt ir Pd. Technikoje iridis taikomas dėl didelio jo kietumo. Rūgštys iridžio neveikia. Iridis, šildomas 125° temp. užlydytame vamzdyje su deguonies turinčia druskos rūgštimi, tirpsta. Kaitinamas ore smulkus iridis virsta IrO_2, kuris aukštesnėje temperatūroje vėl suskyla. Virš 1140° temp. iridis nebesioksidina. Kaitinamas iridis reaguoja su chloru, ypač esant NaCl, nes pasidaro dvigubi chloridai. Aukštoje temperatūroje iridis reaguoja su F_2, S ir P. Šarmai iridžio neveikia. Sulydytas $KHSO_4$ paverčia iridį netirpiu Ir_2O_3.

Vartojimas. Iridis dėl savo kietumo vartojamas vadinamųjų amžinųjų plunksnų galiukams daryti. Jisai dedamas į platiną, norint padidinti platinos kietumą. Metrai — etalonai yra padaryti iš platinos su 10% iridžio. Be to, jisai vartojamas porcelianui juodai dažyti.

Iridžio trioksidas — Ir_2O_3 pasidaro kaip hidratas veikiant šarmais (CO_2 atmosferoje) Na_3IrCl_6 tirpalą. Praskiesti šarmai duoda žalios spalvos produktą, o koncentruoti — juodos. Žalia modifikacija virsta juoda šildant konc. šarmų tirpale.

Iridžio dioksidas — IrO_2 pasidaro kaitinant smulkų iridį ore. Dioksido hidratas $IrO_2 . 2H_2O$ pasidaro veikiant šarmais Na_3IrCl_6 tirpalą ir pučiant deguonį. Priklausomai nuo gavimo būdo, pasidaręs hidratas esti mėlynos, violetinės arba juodos spalvos. $IrO_2 . 2H_2O$ netirpsta šarmuose, bet tirpsta rūgštyse. IrO_2 tirpsta druskos rūgštyje ir virsta $H_2[IrCl_6]$.

Iridžio fluoridai. Smulkų iridį šildant fluoro srovėje pasidaro lakus, geltonas, stiklo išvaizdos IrF_6; lyd. temp. 44°, vir. temp. 53°. Tasai junginys yra labai aktingas, jis reaguoja net su vandeniu:

$$IrF_6 + 5H_2O = Ir(OH)_4 + 6HF + {}^1/_2O_2.$$

Toje reakcijoje atsipalaiduoja ne tik deguonis, bet ir ozonas.

Iridžio tetrafluoridas — IrF_4 pasidaro šildant IrF_6 su smulkiu iridžiu. Tatai yra tirštas, geltonai rudas skystis, kuris nuo vandens hidrolizinasi:

$$IrF_4 + 4H_2O = Ir(OH)_4 + 4HF.$$

Iridžio chloridai. Šildant smulkų iridį 600—620° temperatūroje, pasidaro žalsvas $IrCl_3$, kuris 1 at chloro spaudime, 650° temp., virsta geltonais kristalais. Tie kristalai 1 at chloro spaudime yra patvarūs iki 763° temp. Iki 773° temp. egzistuoja $IrCl_2$, o iki 798° temp. — IrCl (raudonas). Visi tie chloridai netirpsta vandenyje, rūgštyse ir šarmuose.

Šildant $IrCl_3$ dideliame chloro spaudime, pasidaro $IrCl_4$. Tatai yra juodai ruda, nepatvari, higroskopinė masė. $IrCl_3$ ir $IrCl_4$ yra žinomi ir tirpių kristalų hidratų pavidalu. Tačiau į kristalų hidratus tenka žiūrėti ne kaip į paprastas druskas, bet kaip į hidroksokompleksinius junginius. Iridžio chloridai nėra tipingos druskos. Tatai galima pasakyti ne tik apie chloridus, bet ir apie kitas iridžio druskas.

Iridžio kompleksiniai junginiai. Yra žinoma daug iridžio kompleksinių junginių. Pereinamąjį tiltą tarp paprastųjų ir kompleksinių iridžio junginių sudaro alūnai, kurių sudėtis išreiškiama bendra $M^{I}Ir(SO_4)_2 . 12H_2O$ formule.

Trivalenčio iridžio kompleksiniai junginiai yra žinomi su kompleksiniu kationu arba kompleksiniu anionu. Tų druskų tipai yra tokie pat kaip ir rodžio junginių, pvz. $[Ir(NH_3)_6]X_3$, $[Ir(NH_3)_5(OH_2)]X_3$, $[Ir(NH_3)_5X]X_2$, $[Ir(NH_3)_4X_2]X2H_2O$, $M_3^{I}[IrX_6]$.

Iš paskutinio tipo druskų daugiausia žinomos ir vartojamos yra $Na_3IrCl_6 . 12H_2O$ ir $K_3IrCl_6 . 3H_2O$. Tos druskos gaunamos kaitinant smulkaus iridžio ir NaCl arba KCl mišinį chloro srovėje ir vandeninį masės tirpalą redukuojant sieros vandeniliu kambario temperatūroje. Čia iš pradžių pasidaro Na_2IrCl_6, o redukuojant — $Na_3IrCl_6 . 12H_2O$.

Keturvalenčio iridžio kompleksinių junginių sudėtis išreiškiama bendra $M_2^{I}[IrX_6]$ formule. To tipo natrio druska gaunama aukščiau minėtu būdu, o

jos tirpalą veikiant NH_4Cl, gaunama $(NH_4)_2[IrCl_6]$ raudona druska. Ji mažai tirpsta šaltame vandenyje ir yra izomorfinė su atitinkama kompleksine platinos druska. Veikiant HCl ir HNO_3 mišiniu $(NH_4)_2IrCl_6$, gaunamas $IrCl_4$ kristalohidratas, kaitinant chloro srovėje — $IrCl_3$, o vandenilio srovėje — palaidas Ir.

9. PALADIS

Paladis randamas atskirų grūdelių pavidalu platinos mineraluose ir taip pat lydiniuose su Au ir Ag. Paladis atrastas 1803 m.

Savumai. Paladis yra baltas, į platiną panašus metalas; lyg. sv. 11,9, lyd. temp. 1557°. Prieš lydydamasis Pd suminkštėja; tuomet jis lengva kalti ir suvirinti. Paladis labai absorbuoja dujas, ypač vandenilį, todėl paladžio skarda aukštesnėje temperatūroje praleidžia vandenilį. 1 mm storio Pd skardos cm^2 per minutę 240° temperatūroje praleidžia 42,3 ml, o 1060° temp. — 400 ml vandenilio. Kambario temperatūroje paladis sugeria 350—850 tūrių vandenilio, žymiai išsipučia ir pasidaro trapus, bet, šildant vakuume, vandenilis vėl atskyla. Vandenilis tirpsta paladyje daugiausia atominiam pavidale, todėl paladis labai aktyvina vandenilį. Vandenilis, kontakte su Pd, reaguoja kambario temperatūroje (tamsoje) su Cl_2, Br, J ir O_2. Smulkaus paladžio sugertas vandenilis redukuoja daugelį junginių, pvz. $FeCl_3$ į $FeCl_2$, ClO_3^- į Cl^-, SO_2 į H_2S, $C_6H_5 . NO_2$ į $C_6H_5 . NH_2$ ir t. t. Ypatingą katalitinį aktyvumą rodo koloidinis paladis, kuris gaunamas redukuojant $PdCl_2$ hidrazinu. Koloidinis paladis absorbuoja kelis sykius daugiau vandenilio negu paprastasis. Koloidinis Pd vartojamas nesotiesiems organiniams junginiams hidrinti kambario temperatūroj, nustatant tų junginių struktūrą.

Ore aušdamas sulydytas Pd taškosi (kaip Ag), nes atpalaiduoja ištirpusį deguonį.

Raudonoje kaitroje paladis ore oksidinasi iki PdO, kuris aukštesnėje temperatūroje vėl skyla. Raudonoj kaitroj Pd reaguoja su F_2, Cl_2, S, Se, P, As ir Si. Anglis tirpsta skystame paladyje, bet aušt ant išsiskiria grafito pavidalu. Paladis lydosi su daugeliu metalų, o su Ni, Cu, Au ir Ag gamina lydinius (mišrius kristalus) bet kuriais kiekių santykiais.

Azoto rūgštyje ir HCl bei HNO_3 mišinyje paladis tirpsta. Druskos rūgštis veikia paladį tik esant Cl_2 arba O_2. Šildoma konc. H_2SO_4 tirpina paladį; panašiai jį veikia ir lydymas su $KHSO_4$. Sodos ir salietros lydinys paladžio neoksidina, bet lydant su Na_2O_2 paladis virsta PdO.

Vartojimas. Paladis dėl panašumo į sidabrą vartojamas papuošalams gaminti. Paladis (kaip ir Ir) vartojamas porcelianui juoda spalva dažyti. Smulkus (suodžiai) ir koloidinis paladis vartojami katalizatoriais hidrinimo reakcijose. Paladžio chloridas — $PdCl_2$ vartojamas kaip reagentas anglies monoksidui.

Paladžio junginiai. Savo junginiuose paladis esti dažniausiai dvivalentis, rečiau keturvalentis, bet su fluoru jisai esti trivalentis. Paladis duoda daug kompleksinių junginių.

Paladžio oksidai. PdO pasidaro kaitinant Pd deguonies srovėje. Tatai yra juodi, rūgštyse netirpūs, aukštoje temperatūroje skylantieji milteliai. Deguonies spaudimas paladžio okside 875° temp. pasiekia 1 at. Tirpi ir vandens turinti oksido modifikacija pasidaro hidrolizinantis Pd druskoms, pvz. $Pd(NO_3)_2$. Orasausis hidratas yra rudas, o išdžiovintas vandens vonioje — juodas. Kaitinamas iki 500—600° temp. pradeda atskelti deguonį, nors dar ne visas vanduo tebūna atskilęs. Mažėjant hidrate H_2O kiekiui, mažėja ir jo tirpumas rūgštyse. PdO hidratas yra silpnas oksidintojas. Su vandeniliu jis ima reaguoti jau net kambario temperatūroje įkaisdamas ir atskeldamas palaidą Pd.

P a l a d ž i o d i o k s i d o — PdO_2 hidratas pasidaro veikiant šarmais $M_2^{I}PdCl_6$ tirpalą. Tai yra raudonos, iš lėto skylančios, tirpios rūgštyse ir konc. šarmuose nuosėdos. Jo tirpumas mažėja su hidratacijos laipsniu. 200° temp. jis virsta juodu PdO. Aplamai, dioksidas veikia kaip oksidintojas.

Paladžio (II) chloridas, sulfatas ir nitratas gaunami tirpinant hidratuotą oksidą atitinkamose rūgštyse. Bevandenis $PdCl_2$ pasidaro kaitinant smulkų paladį Cl_2 srovėje. Visos tos druskos yra rausvai arba geltonai rudos spalvos, higroskopinės medžiagos. $PdCl_2$ vandeninis tirpalas nuo CO, C_2H_4, CH_4 ir kitų reduktorių nustoja spalvos ir išskiria metalinį paladį, todėl $PdCl_2$ įmirkytas popierėlis vartojamas reagentu CO arba šviečiamosioms (koksa-

vimo) dujoms pažinti. Šildomas bevandenis $PdCl_2$ prijungia CO ir duoda $2PdCl_2 . 3CO$, $PdCl_2 . CO$ ir $PdCl_2 . 2CO$ junginius, kurie nuo H_2O skyla, išskirdami palaidą paladį.

$PdCl_2$ lengvai gamina $[PdCl_4]^{--}$ kompleksą.

Paladžio sulfidai. PdS pasidaro veikiant Pd(II) druskų tirpalus H_2S. Tai yra tamsiai rudos, prask. rūgštyse ir $(NH_4)_2S$ netirpios nuosėdos. Kaitinant $(NH_4)_2PdCl_6$ su siera gaunami melsvi, kieti, rūgštyse netirpūs PdS kristalai.

PdS_2 pasidaro lydant $(NH_4)_2PdCl_6$ su dideliu sieros ir sodos kiekiu. Tai yra tamsiai rudi, HCl + HNO_3 tirpūs kristalai. Žinomi yra ir dvigubi paladžio ir šarminių metalų sulfidai.

Kompleksiniai paladžio junginiai. Be suminėtų dvivalenčio paladžio kompleksinių $M_2^IPdCl_4$ junginių, yra žinoma visa eilė ir tokių junginių, kuriuos atitinką paprastieji Pd junginiai negauti. Be to, lengvai gaunami dviejų tipų Pd amoniakatai, būtent: $[Pd(NH_3)_4]X_2$ ir $[Pd(NH_3)_2]X_2$. Tie junginiai gaunami leidžiant NH_3 į vandeninius paladžio druskų tirpalus.

Keturvalentis paladis sudaro tik kompleksinius anionus, pvz., leidžiant Cl_2 į $K_2[PdCl_4]$ tirpalą, iškrinta oranžiniai raudoni $K_2[PdCl_6]$ kristalai, mažai tirpūs šaltame vandenyje. $PdCl_6^{--}$ kompleksas nėra patvarus, nes jau verdančiame vandenyje atpalaiduoja chlorą ir virsta $PdCl_4^{--}$ kompleksu.

Dedant amoniaką į K_2PdCl_6 tirpalą, atsipalaiduoja azotas ir pasidaro $Pd(NH_3)_2Cl_2$.

10. PLATINA

Platina pirmą sykį minima 1748 m. prancūzų ekspedicijos į Pietų Ameriką dalyvių aprašymuose. 1750 m. platina pažinta kaip atskiras elementas. Patsai platinos pavadinimas kilęs iš ispaniško sidabro pavadinimo (plata — sidabras). XIX šimtm. pradžioje rasti Urale dideli platinos ištekliai sudarė palankias sąlygas ir kitiems platinos šeimos metalams surasti.

Platina randama gamtoje palaida; dažnai ji esti drauge su Fe, Pb, Cu, Au, Ag ir platinos šeimos metalais. Platina, priešingai auksui, randama šarminės prigimties padermėse. Pirminėse padermėse platina esti labai susmulkinta ir sunkiai eksploatuojama, todėl platina gaunama iš antrinių, vandens suneštų klodų. Daugiausia platinos randama Urale ir kitose Tarybų Sąjungos vietose. Be to, platina randama Brazilijoje, Kanadoje, Kalifornijoje, Borneo ir kai kuriuose kituose kraštuose.

Savumai. Platina yra pilkai baltas, nekietas, gana kalus žemoje, labai kalus ir lengvai suvirinamas aukštoje temperatūroje metalas; lyg. sv. 21,4, lyd. temp. 1770°, vir. temp. apie 3800°, skėtimosi koef. 9,1 . 10^{-6} (artimas stiklui).

Platina, ypač smulki (platinos suodžiai), absorbuoja vandenilį net iki 100-to tūrių, todėl raudonoj kaitroj platinos indai praleidžia vandenilį, bet nepraleidžia kitų dujų. Platina gana sunkiai beatiduoda absorbuotą vandenilį. Be H_2 platina absorbuoja helį ir deguonį. Platinoje ištirpę H_2 arba O_2 yra aktyvinti, todėl platina yra geras katalizatorius H_2 arba O_2 perdavimo reakcijose.

Platina yra tipingas t a u r u s metalas, netirpstantis atskirose rūgštyse ir praktiškai nesijungiantis su deguoniu. Pt tirpsta HCl ir HNO_3 mišinyje virsdama $H_2[PtCl_6]$. Kaitinami šarminių metalų peroksidai veikia platiną. Kadangi lydant šarmus oro deguonies įtakoje susidaro peroksidų, tai ir lydomi šarmai veikia platiną. Virš 250° temp. platina reaguoja su sausu chloru ir virsta $PtCl_2$. Chloro vanduo jau ir kambario temperatūroje iš lėto veikia platiną. Raudonoje kaitroje platina reaguoja su fluoru, pasidarant PtF_4 ir šiek tiek PtF_2. Siera, Se ir Te veikia platiną, bet ypač lengvai veikia f o s f o r a s. Nuo mažo kiekio fosforo platina tampa trapi, o didesni P kiekiai duoda su Pt lengvai lydomus lydinius. Su As, Bi, Sb, Sn, Pb ir Ag platina taip pat lengvai lydosi. Su Fe, Cu ir Au gamina platina lydinius bet kuriais kiekių santykiais (mišrius kristalus), bet su Ag duoda kristalų mišinius kietoje būsenoje tik ribotais kiekių santykiais.

Vartojimas. Palaida platina yra plačiai vartojamas katalizatorius. Kadangi platina nesioksidina, tai elektrotechnikoj vartojama įvairiausiems kontaktams daryti. Dideli platinos kiekiai suvartojami laboratoriniams indams, elektrodams ir įvairiems kitiems smulkiems daiktams gaminti. Taip kad šiuo metu nė viena chemijos laboratorija nebegali išsiversti be platinos tiglių, lėkščių, elektrodų, skardos ir vielos.

Iš platinos dirbami chirurginiai instrumentai, įvairūs papuošalai, ypač briliantams rėmeliai. Kai kurių metalų dirbiniai, pvz. preciziniai pasvarėliai ir svarstyklių lėkštelės platinuojami, kad

nerūdytų. Kai kurie platinos junginiai vartojami fotografijoje, rentgenotechnikoje ir stiklui bei porcelianui dažyti.

Nepaisant mažo platinos aktingumo vis tik platina reaguoja su kai kuriomis medžiagomis, todėl, norint taupyti brangius platinos indus, reikia laikytis tam tikrų darbo taisyklių. Kaitinamus platininius indus, ypač tiglius, galima statyti tik moliniuose, kvarciniuose ar platininiuose trikampiuose, nes kitokios medžiagos gali su platina susilydyti. Negalima platinos kaitinti rūkstančia, balta liepsna, nes platina aukštoje temperatūroje skaido angliavandenilius ir ištirpina atskilusią anglį, kuriai sudegus, lieka išpurenta, nestipri platina. Dėl tos pačios priežasties negalima platinos tigliaus dugno nuleisti į degiklio melsvos liepsnos (apatinį) konusą. Visų geriausia yra kaitinti platiną elektrinėje krosnyje. Platinos induose negalima kaitinti palaidų metalų ir lengvai redukuojamų junginių, ypač Ag, Pb, Cu, Sn, Bi ir t. t., nes palaidi metalai susilydo su platina ir ją sugadina. Be to, platininiame tigliuje negalima kaitinti B, boridų; Si, silicidų; As, arsenidų; P, fosfidų; Sb, antimonidų, sulfidų, sulfitų, hiposulfitų; peroksidų ir šarmų. Fosfatus, arsenatus ir stibiatus galima kaitinti elektrinėje krosnyje, bet ne ant liepsnos, kuri gali tuos junginius redukuoti iki palaidų elementų. Platinos induose negalima garinti skysčių, turinčių arba galinčių garinimo metu išskirti palaidų halogenų, taip pat negalima garinti HCl ir HNO_3 mišinio, nes tie skysčiai tirpina platiną.

Platinos indai valomi mechaniškai, ištrinant labai smulkiu smėliu arba chemiškai, virinant konc. HCl ar HNO_3 (tik ne jų mišinį!) bei lydant $KHSO_4$ arba $K_2S_2O_7$.

Platinos junginiai. Platina savo junginiuose esti dažniausiai dvivalentė ir keturvalentė. Iš vienvalentės ir šešiavalentės Pt junginių žinomi nepatvarūs PtCl ir PtO_3. Ir dvivalentė ir keturvalentė platina duoda daug kompleksinių junginių. Kai kuriuose kompleksiniuose junginiuose esti net trivalentė platina. Visi platinos junginiai aukštoje temperatūroje suyra, išskirdami palaidą platiną.

Oksidai. Platinos oksidas — PtO yra žinomas tik lydiniuose su Pt ir su PtO_2.

Platinos (III) oksidas — Pt_2O_3 žinomas tik su vandeniu. Jis gaunamas veikiant $H[Pt(SO_4)_2]$ natrio hidroksidu.

Platinos dioksidas — PtO_2 gaunamas virinant $PtCl_4$ tirpalą su soda. Tai yra raudonai rudos nuosėdos, turinčios vandens ir tirpios rūgštyse ir šarmuose. Ilgai šildant platinos dioksidą 200° temp., pasidaro rūgštyse netirpi modifikacija, o dar aukštesnėje temperatūroje — skyla. Anodiškai oksidinant PtO_2 tirpalą kalio šarmuose, gaunamas geltonas, nepatvarus PtO_3.

Hidroksidas — $Pt(OH)_2$ pasidaro veikiant šarmais K_2PtCl_4 tirpalą. Tai yra juodi milteliai.

Platinos dichloridas — $PtCl_2$ pasidaro kaitinant smulkią platiną Cl_2 srovėje iki 500° temp. arba kaitinant $PtCl_4$. Tai yra žalsvi ar rusvi, vandenyje netirpūs milteliai. Druskos rūgštyje tirpsta pasidarant $H_2[PtCl_4]$. Platinos dichloridas duoda patvarius junginius su CO, PCl_3 ir NH_3.

Platinos tetrachloridas — $PtCl_4$ gaunamas kaitinant H_2PtCl_6 chloro srovėje 300° temp. Tai yra rudi, vandenyje ir acetone tirpūs kristalai. Vandeniniame tirpale jie esti $H_2[PtCl_4(OH_2)_2]$ kompleksinio junginio pavidalu. $PtCl_4$ tirpina HCl ir virsta H_2PtCl_6.

Kiti platinos halogenidai yra panašūs į chloridus.

Platinos sulfidai. Kaitinant smulkią platiną su siera, gaunamas pilkas sulfidas — PtS, o leidžiant H_2S į H_2PtCl_4 tirpalą, pasidaro juodos PtS nuosėdos. Kristalinis PtS beveik netirpsta rūgštyse ir šarmuose.

Platinos disulfidas — PtS_2 pasidaro leidžiant H_2S į H_2PtCl_6 arba atitinkamos kitos druskos tirpalą:

$$H_2PtCl_6 + 2H_2S = PtS_2 + 6HCl$$

PtS_2 yra rūgštims atspari medžiaga, tačiau jis tirpsta karštoje HNO_3 ir jos mišinyje su HCl. Platinos disulfidas tirpsta ir polisulfidų tirpaluose, ypač tada, kai drauge su juo yra ir kitų polisulfide tirpių sulfidų, pvz. As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2. Rūgštys išskiria iš polisulfidų tirpalų PtS_2.

Kaitinant smulkią platiną su šarminių metalų karbonatais ir siera, pasidaro tiodruskės $M_4^IPt_3S_6$ ir $M_2^IPt_4S_6$. Pastarąją druską atitinkanti rūgštis — $H_2Pt_4S_6$ oksidinasi ore ir virsta pilku Pt_2S_3, kuris, pakaitintas ore, sudega, palikdamas palaidą platiną.

Kompleksinių platinos junginių žinoma labai daug, svarbiausi jų tipai yra šie:

$M_2^I[PtX_4]$	$M^I[PtX_4]$	$M_2^I[PtX_6]$
$[Pt(NH_3)_4]X_2$	$M_2^I[PtOX_3]$	$M_2^I[PtO_2X_2]$
$[Pt(NH_3)_3X]X$		$[Pt(NH_3)_6]X_4$
$[Pt(NH_3)_2X_2]$		$[Pt(NH_3)_4X_2]X_2$

Platinos (IV) chloro vandenilis — $H_2PtCl_6 . 6H_2O$ yra svarbiausias platinos junginys, gaunamas tirpinant platiną HCl ir HNO_3 mišinyje. Esant per mažai HCl, pasidaro $PtCl_4 . 2NOCl$ junginys, kuris suardomas pakartotinai išgarinant su HCl ir leidžiant chlorą. $H_2PtCl_6 . 6H_2O$ yra raudonai rudos, vandenyje, eteryje ir alkoholyje tirpios prizmės. Tasai junginys vartojamas analizinėje chemijoje amoniui ir kaliui nustatyti ir juos atskirti nuo natrio, nes $(NH_4)_2PtCl_6$ ir K_2PtCl_6 yra mažai tirpios druskos; atitinkama natrio druska — $Na_2PtCl_6 . 6H_2O$ yra tirpi. Kaitinamos druskos suyra ir palieka palaidą platiną.

Platinos (II) ciano vandenilis — $H_2[Pt(CN)_4]$ pasidaro lydant smulkią platiną su $K_4Fe(CN)_6$. Garinant sulydytos masės vandeninį tirpalą, kristalinasi geltonas $K_2[Pt(CN)_4] . 3H_2O$. Tai yra karštame vandenyje lengvai, o šaltame sunkiau tirpios rombinės adatėlės. Atitinkama bario druska $Ba[Pt(CN)_4] . 4H_2O$ švyti nuo rentgeno spindulių, todėl ji vartojama rentgeno spindulių ekranams dažyti.

Platiakais dažnai vadinami amoniakiniai platinos kompleksiniai junginiai. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 . H_2O$ gaunamas virinant H_2PtCl_4 dideliame amoniako pertekliuje. Tai yra ilgos, bespalvės adatėlės. 110° temp. atskyla kristalizacinis vanduo, o 250° temp. atskyla $2NH_3$ ir pasidaro $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ junginys. Tai yra geltoni, šaltame vandenyje sunkiai, bet karštame — lengvai tirpstantieji milteliai. Čia chloras yra komplekse, nes Ag^+ jį ne tuojau išskiria.

Iš analizės. Platina tirpsta HCl ir HNO_3 mišinyje ir pavirsta H_2PtCl_6, kuris su amonio chloridu duoda būdingas, netirpias, geltonas $(NH_4)_2PtCl_6$ nuosėdas. Kaitinamos nuosėdos palieka palaidą platiną, kuri ir pasveriama.

Analizės eigoje platina patenka prie As, Sb ir Sn, nes jos junginiai su H_2S duoda netirpias PtS_2 nuosėdas, tirpstančias amonio polisulfide.

XII. ATOMŲ BRANDUOLIŲ REAKCIJOS

1. RADIOAKTINGAS SKILIMAS

Pereitojo šimtmečio pabaigoje pastebėtas urano radioaktingumas vėliau pasirodė ne vien U, bet ir kai kurių kitų, ypač sunkiųjų elementų atomų (Th, Ac, Rn) savumu. Tiriant radioaktingumo reiškinius, buvo nustatyta, kad tai yra sudėtingas, kelių atomų skilimo stadijų reiškinys. Be to, pasirodė, kad atomų modeliais negalima išaiškinti radioaktingo skilimo reiškinių, nes atomų modeliai padeda suprasti tik chemines reakcijas, susietas su atomų viršutinių elektronų sluoksnių kitimu, o radioaktingas skilimas yra cheminės reakcijos, vykstančios atomų branduoliuose.

Atomų branduolių cheminių reakcijų tyrimas turėtų vesti į gilesnį medžiagos pažinimą, bet tam nebeužtenka žinoti branduolių įlydį, o reikia žinoti ir branduolių vidujinę struktūrą. Mes, deja, šiuo metu esame dar tik ant slenksčio tos naujos ir įdomios chemijos srities — atomų branduolių chemijos.

Kadangi radioaktingo skilimo greičio pakeisti nemokama ir pašalinių jėgų įtakos į radioaktingumą nepastebima, tai manoma, kad radioaktingas skilimas yra ne aplinkos sukeltas procesas, bet atomo branduolio sistemos ar jos struktūros savumų padarinys. Radioaktingas skilimas vyksta šuoliais, prieš kurį turi vykti koks tai energijos susikaupimas, dėka vidujinės priešingybės radioaktingame branduolyje. Atsirasti vidujinėms priešingybėms didesnė tikimybė yra sudėtinguose, sunkiuosiuose atomuose, o ne paprastesniuose, lengvuosiuose. Todėl radioaktingas skilimas dažniausiai ir pastebimas sunkiuosiuose atomuose.

Radioaktingai skylančios medžiagos, be α, β ir γ spindulių, atpalaiduoja dar daug šilimos, pvz. 1 g Ra atpalaiduoja apie 140 kal į valandą. Žemėje esančios radioaktingos medžiagos atpalaiduoja per metus apie 8 kal šilimos kiekvienai žemės tonai. Tatai sudaro apie ¾ žemės išspinduliuojamos energijos į erdvę. Tuo būdu radioaktingumas žymiai sulėtina žemės vėsimą.

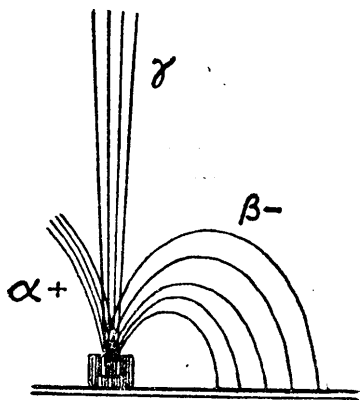
Silpnas radioaktingas spinduliavimas skatina augalų vystymąsi ir augimą, o stiprus — sunaikina augalų gyvybę. Radioaktingas spinduliavimas labai stipriai veikia žmogaus organizmą, ardydamas audinių narvelius, sukeldamas uždegimą ir padarydamas žaizdų. Jis stipriau veikia nenormalius audinius (navikus, vėžį ir pan.) negu normalius, todėl taikomas gydymui. Radioaktingas spinduliavimas sukelia nuovargį, galvos skausmus, mieguistumą, susierzinimą ir t. t.

Kai kurios medžiagos švyti nuo radioaktingo spinduliavimo, pvz. ZnS; nusidažo kuria nors spalva; pvz. NaCl nusidažo mėlynai; pakeičia kitus savumus, pvz. kvarco stiklas tampa trapus, baltasis P virsta raudonuoju, deimantas — grafitu, deguonis — ozonu, CO, CO_2, H_2S, HCl ir kitokios dujos suskyla į elementus. Radioaktingų elementų druskos skyla į elementus nuo nuosavaus spinduliavimo, pvz. $RaBr_2$ atskelia bromą ir atvirame ore, veikiant anglies dioksidui, virsta $RaCO_3$.

Radioaktingas spinduliavimas ionizuoja dujas: α visų stipriausiai, o γ visų silpniausiai. α, β ir γ spindulių ionizavimo stiprumas santykiauja apytikriai kaip 10 000 : 100 : 1, o tų spindulių skvarbumas pasireiškia priešingai. α spindulius sulaiko 0,1 mm storio Al plokštelė, β spindulius sulaiko tik 5 mm storio tokia plokštelė, o γ spindulių 5 mm Al plokštelė visiškai nesulaiko.

α spinduliai yra He atomo branduoliai (su dvigubu teigiamu elementariniu įlydžiu), β — elektronai (neigiami), γ — elektromagnetinės bangos (be įlydžių). 1 g radžio kas sekundę išmeta 37 milijardus α dalelių. Toksai 1 g radžio aktingumas (37 milijardai kas sek.) vadinamas k i u r i (radioaktingumo vienetas). Dabar pradėta vartoti patogesnis radioaktingumo vienetas, vadinamasis r e z e r f o r d a s, sutrumpintai „rd“, t. y. 1 000 000 skilimų kas sekundę.

α ir β dalelės magnetiniuose ir elektriniuose laukuose atsilenkia į priešingas puses (priešingi įlydžiai), o γ spinduliai neatsilenkia (*52* pav.). Tiriant atsilenkimus buvo nustatyta, kad α dalelių pradinis greitis yra 14—20 000 km/sek.; jos ore nulekia 2,5—8,5 cm, prisijungia du elektronu, t. y. atima elektronus iš oro molekulių (ionizuoja) ir virsta neutraliu helio atomu.



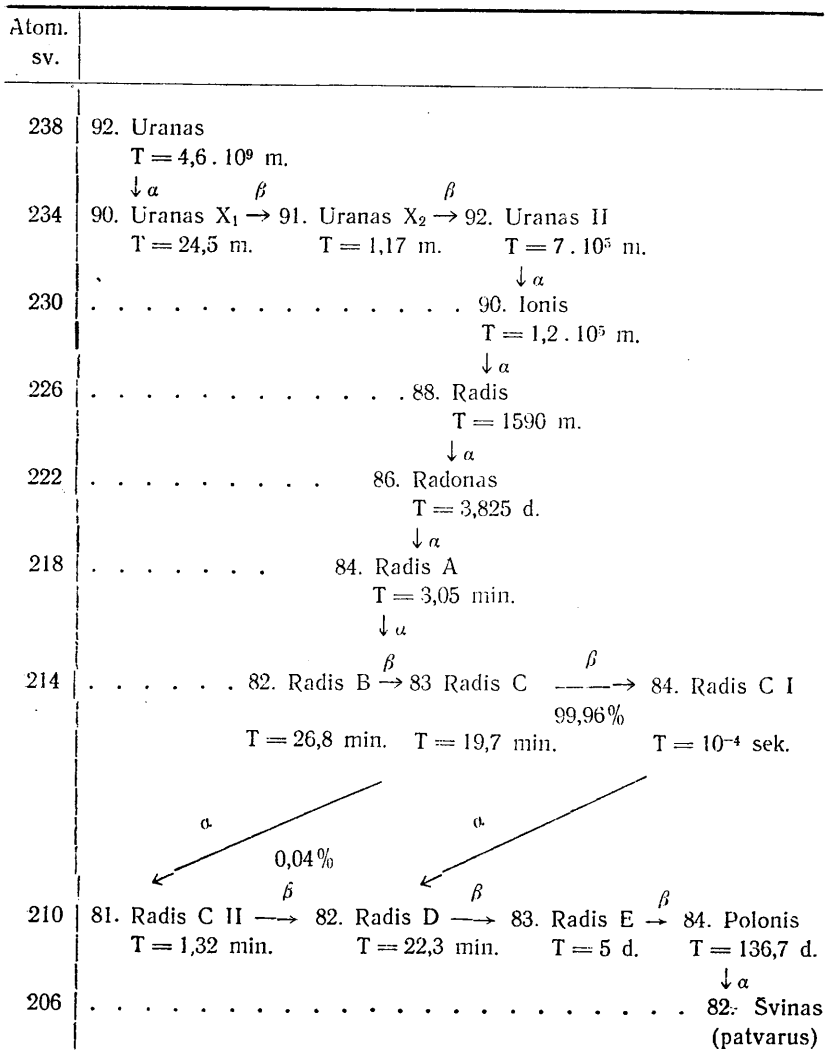
52 pav. Alfa, beta ir gama spindulių atsilenkimas

β dalelių pradiniai greičiai priklauso nuo radioaktingos medžiagos prigimties ir gali siekti šviesos greitį (300 000 km/sek.). Jie keliauja ore iki 100 cm. Panašiai yra ir su γ spinduliais, kurie yra tik trumpesnių bangų („kietesni") Rentgeno spinduliai. γ spinduliai yra iš dalies radioaktingo skilimo padarinys ir iš dalies antrinis spinduliavimas, sukeliamas α ir β dalelių smūgių į pakeliui sutinkamas medžiagos daleles.

Atradus radį ir polonį, tuojau pastebėta, kad Ra, Po, Rn ir neradioaktingas švinas visada esti urano mineraluose. Tuo būdu kilo vėliau pasitvirtinęs manymas, kad U, Ra, Po, Rn ir Pb, nepaisant jų skirtingos prigimties, turi ką tai gimininga. Vėliau buvo įrodyta, kad visi tie ir dar eilė kitų elementų yra vienos radioaktingos urano šeimos nariai. Be urano, žinomos dar aktinio ir torio radioaktingos šeimos. Tų šeimų nariai atskelia α ar β daleles ir virsta kitais elementais, kol pagaliau pasidaro paskutinis nebe radioaktingas šeimos narys. Atskylant α dalelei iš radioaktingo elemento atomo branduolio, atitrūksta ir du atomo elektronai iš jo elektronų sluoksnių, o atskylant β dalelei — elektronas prisijungia prie elektronų sluoksnio. Pirmuoju atveju elemento atominis numeris (branduolio teigiami įlydžiai) sumažėja dviem, ir naujas elementas pasistumia Mendeliejevo periodinėje elementų sistemoje dviem vietom kairėn, o antruoju atveju elemento atominis numeris padidėja vienu, ir jis pasistumia viena vieta

dešinėn (žr: *48, 49* ir *50* lent.). Mažėjant elemento atominiam numeriui, jo atominis svoris sumažėja 4-riais, nes išlekia helio atomo branduolys (α dalelė), kurio atom. sv. lygus 4. Didėjant čia elemento atominiam numeriui, atominis svoris praktiškai ne-

Urano šeima — 48 lent.

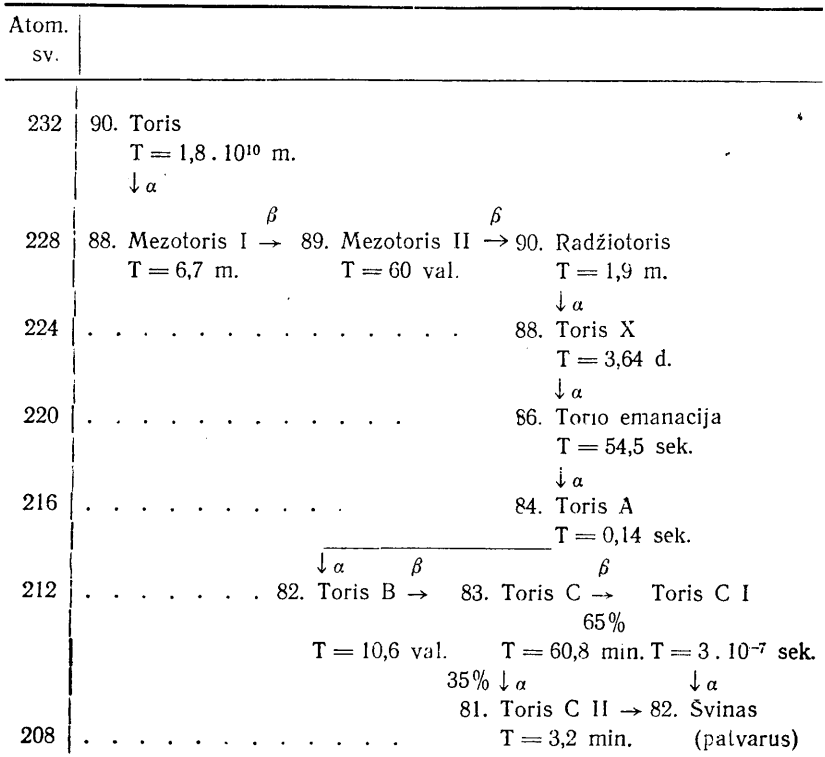


Atom. sv.	
235	92. Aktinio uranas $T = 7 \cdot 10^8$ m. $\downarrow \alpha \quad \beta$
231	90. Uranas Y $\rightarrow$ 91. Protaktinis T = 27,8 val. $T = 3 \cdot 10^4$ m.
	$\downarrow \alpha \quad \beta$
227	. . . . . 89. Aktinis $\rightarrow$ 90. Radžio aktinis T = 21,7 m. 98,8% T = 18,9 d.
	1,2% $\downarrow \alpha \quad \beta \quad \downarrow \alpha$
223	. . . . . 87. Aktinis K $\rightarrow$ 88. Aktinis X T = 21 m. T = 11,2 d.
	$\downarrow \alpha$
219	. . . . . 86. Aktinio emanacija T = 3,92 sek.
	$\downarrow \alpha$
215	. . . . . 84. Aktinis A T = 0,0915 sek.
	$\downarrow \alpha \quad \beta \quad \beta$
211	. . . . 82. Aktinis B $\rightarrow$ 83. Aktinis C $\rightarrow$ 84. Aktinis C I T = 36 min. T = 2,16 min. 0,16% T = 0,005 sek.
	99,84% $\downarrow \alpha \quad \downarrow \alpha$
207	. . . . . 81. Aktinis C II $\rightarrow$ 82. Aktinis D T = 4,76 min. (patvarus)

kinta, nes β dalelės (elektrono) masė yra labai maža ($^1/_{1820}$ atom. sv. vieneto).

Radioaktingos šeimos nariai atskiriami vieni nuo kitų pasinaudojant skirtingais jų savumais, pvz. pamerkta vario plokštelė į radžio D ir radžio E tirpalą išskiria savo paviršiuje tik RaE, o pvz. oro srovė virš radžio preparatų nuneša dujinį radoną ir atskiria jį nuo radžio.

Tiriant radono turintį orą, buvo nustatyta, kad tokio oro radioaktingumo mažėjimas (skylant radonui) tolydžio lėtėja (*53* pav.). Tas pats buvo nustatyta ir kitiems radioaktingiems elementams. Tuo būdu buvo surastas radioaktingo skilimo dėsnis,



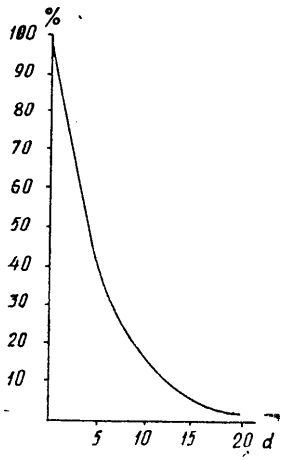
būtent: per laiko vienetą suskylančių atomų skaičius yra tiesiai proporcingas paimtam radioaktingo elemento atomų skaičiui. Pažymėję paimtą atomų skaičių H, o suskilusių per sek. atomų skaičių — P, turėsime lygtį:

$$P = \lambda . H.$$

Proporcingumo faktorius (λ) vadinamas skilimo konstanta. Jis yra kiekvienam radioaktingam elementui būdingas dydis, parodantis jo radioaktingo skilimo greitį.

Iš *53* pav. kreivės matyti, kad vieno radioaktingo elemento visi atomai gali suskilti tik per be galo ilgą laiką. Todėl radio-

aktingo elemento amžius nusakomas jo puslaikiu (T), t. y. laikas, per kurį suskyla pusė paimto kiekio. Radonui tasai puslaikis yra 3,825 dienų. Įvairiems radioaktingiems elementams T svyruoja nuo sek. dalių iki milijardų metų. Puslaikis — T susietas su skilimo konstanta visiems radioaktingiems elementams bendru santykiu:



53 pav. Rn skilimo lėtėjimas

$$T \cdot \lambda = 0{,}693 \text{ arba } \ln 2.$$

Iš radioaktingo skilimo dėsnio seka svarbi išvada, nusakanti vienos radioaktingos šeimos narių tarpusavius kiekių santykius. Paėmus tam tikrą kiekį grynо Ra, jisai skildamas duos taip pat skylantį Rn. Kadangi skilimo greitis proporcingas esamam kiekiui, tai iš pradžių Rn mažai skils ir jo kiekis didės. Didėjant Rn keikiui, didės ir jo skilimo greitis, kol bus pasiekta tokia būsena, kad per laiko vienetą tiek pasidarys Rn iš Ra, kiek jo suskils (pusiausvyra). Bet pasidarančių Rn atomų kiekis lygus suskylančių Ra atomų kiekiui. Iš to seka, kad pasiekus pusiausvyrą per laiko vienetą skyla po lygiai ir Ra ir Rn atomų. Tokius samprotavimus galima taikyti bet kuriai tos pačios radioaktingos šeimos elementų porai. Todėl su laiku kiekvienoje šeimoje turi nusistatyti radioaktingo skilimo pusiausvyra. Pusiausvyros atveju per laiko vienetą suskyla po lygiai visų šeimos narių atomų. Kadangi elementų skilimo puslaikiai skirtingi, tai pusiausvyros atveju tos pačios šeimos elementų kiekiai sistemoje yra tiesiai proporcingi puslaikiams, išskiriant paskutinį neradioaktingą narį. Pusiausvyros atveju esančius elementų kiekius pažymėję H, o puslaikius T, turėsime:

$$\frac{H_1}{T_1} = \frac{H_2}{T_2} = \frac{H_3}{T_3} = \ldots\ldots$$

Iš to santykio galima daryti kai kuriuos įdomius apskaičiavimus. Radžiui ir uranui turėsime:

$$\frac{H_u}{T_u} = \frac{H_{Ra}}{T_{Ra}};\ T_u = \frac{H_u}{H_{Ra}} \cdot T_{Ra}.$$

Urano mineralų analizė rodo, kad juose U atomų yra $2{,}9 \cdot 10^6$ sykių daugiau negu Ra atomų. Radžio puslaikis yra 1590 metų. Iš čia surandamas urano puslaikis:

$$T_u = 2{,}9 \cdot 10^6 \cdot 1590 = 4{,}6 \cdot 10^9 \text{ metų.}$$

Žinant puslaikius, galima apskaičiuoti elementų kiekius, esančius pusiausvyroje.

Tos rūšies apskaičiavimai svarbūs geologijoje, skaičiuojant mineralų ir įvairių padermių amžių. Žinodami urano puslaikį, galime išreikšti jo skilimo konstantą metų skaičiumi:

$$\lambda = 0{,}693 : 4{,}6 \cdot 10^9 = 1{,}5 \cdot 10^{-10}.$$

Iš to seka, kad per metus iš 1 g U pasidaro galutinio jo skilimo produkto — švino (atom. sv. 206) — toks kiekis:

$$1{,}5 \cdot 10^{-10} \cdot 206 : 238 = 1{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ g.}$$

Nustatę urano mineraluose Pb (206) kiekį ir tą kiekį padalinę iš $1{,}3 \cdot 10^{-10}$, gauname mineralo amžių. Tokie skaičiavimai duoda mineralų (o gal ir žemės plutos) amžių iki 4 milijardų metų.

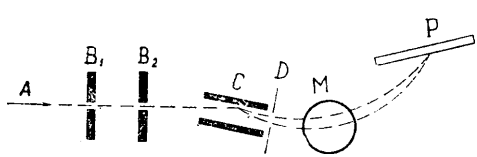
Radioaktingumas yra būdingas nedaugelio, palyginti, sunkiųjų elementų savumas. Lengvesniuose elementuose konstatuotas tik Sm, Lu, K ir Rb radioaktingumas. Samaris atskelia α daleles ir virsta Nd. Kiti trys atskelia β daleles ir virsta Hf, Sr ir Ca.

Puslaikis pasako ne atskiro atomo amžių, bet tik visų to elemento atomų suskilimo vidurkį. Negalima pasakyti, kuris atomas skils anksčiau, kuris vėliau. Tačiau galima manyti, kad radioaktingų atomų branduoliai yra sudėtingos dinaminės sistemos ir kad vieni iš jų gali turėti daugiau, o kiti — mažiau energijos. Todėl kiekviename radioaktingame elemente gali būti ir tokių atomų, kuriuose esantis energijos kiekis tiek sužadina atomą, kad jis savaime gali skilti. Taip samprotauti galima ne tik apie radioaktinguosius, bet ir apie visus elementus. Kitaip sakant, visi elementai turėtų būti radioaktingi, bet mes dabar turimomis priemonėmis jo nepastebime dėl labai lėto skilimo (didelio puslaikio).

2. IZOTOPAI

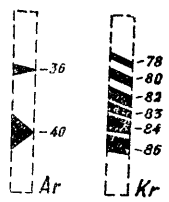
Šio šimtm. pradžioje (1910 m.) paaiškėjo, kad, vykstant radioaktingam skilimui, pasidaro elementai, turintieji tuos pačius atominius numerius (branduolių įlydžius), bet skirtingus atominius svorius. Uranas (238) ir uranas (II) turi atominius numerius 92, uranas X_1 (234) ir ionis (230) turi tuos pačius atominius numerius (90) (žr. 48 lent.). Elementai, turintieji skirtingus atominius svorius, bet tuos pačius atominius numerius, vadinami izotopais. Tuo būdu, be jau suminėtų urano šeimos izotopų, uranas Y ir radžio aktinis (49 lent.) arba mezotoris I ir toris X (50 lent.) yra izotopai. Izotopai talpinami toje pačioje periodinės elementų sistemos vietoje, pvz. 90 elementas (toris) turi Io, UX, UY, RaAc ir RaTh izotopus. Izotopai turi vienodas elektronines struktūras ir tuos pačius cheminius savumus. Priklausantieji nuo masės fiziniai izotopų savumai yra šiek tiek skirtingi. Atskiri izotopai žymimi įprastiniais simboliais, prirašant jų atominius svorius, pvz. švino izotopai Pb^{206} ir Pb^{208}.

Nuo Daltono laikų pasilikusi elementų, kaip visiškai vienodų atomų visumos, sąvoka turėjo pakisti, nes elementai turi izotopų, kurių masės yra skirtingos. Tokių izotopų atominių svorių vidurkis sudaro to elemento atominį svorį. 1919 m. buvo išdirbtas metodas (Astonas) izotopams surasti ir jų tarpusaviams kiekiams nustatyti. Tatai atliekama vadinamuoju masių spektrografu, kurio veikimas paremtas tam tikru būdu suderintu magnetinio ir elektrinio lauko veikimu į tiriamo elemento judančius ionus. Masių spektrografas surūšiuoja lekiančius ionus pagal jų mases į atskiras fotografinės plokštelės vietas, kurių pajuodavimo intensingumai proporcingi pataikiusių ionų kiekiui. Tiriamojo elemento ionai *A* (*54* pav.), leidžiami plono spindulio pavidalu pro plyšius B_1 ir B_2, patenka į elektrinį lauką *C*, praeina diafragmą *D*, magnetinį lauką *M* ir



54 pav. Masių spektrografas

patenka į fotografinę plokštelę *P*. Fotografinėje plokštelėje gaunamos masių spektrogramos. Argono (36 ir 40) ir kriptono (78, 80, 82, 83, 84 ir 86) masių spektrogramos pavaizduotos *55* pav. Argono spektrograma lengvai dešifruojama, nes Ar^{40} sudaro 98,5%, o Ar^{36} tik 1,5% argono elemento. Žymiai sunkiau dešifruoti kriptono masių spektrogramą, nes kriptoną sudaro 6 izotopai. Tačiau ir čia pavyko nustatyti kriptono procentinę „izotopinę" sudėtį. Masių spektrografas parodė, kad, skaitant deguonies atominį svorį 16, visų izotopų atominiai svoriai esti, praktiškai imant, sveiki skaičiai, o trupmeniniai (mišrūs) elementų atominiai svoriai yra tik jų izotopų mišinio padariniai. Be to, masių spektrogramos parodė, kad dauguma elementų yra izotopų mišiniai. Didžiausias izotopų skaičius 10 — konstatuotas alavui, kurio sunkiausio izotopo atominis svoris yra 124, o lengviausio 112. Tuo būdu kai kurių alavo izotopų atominiai svoriai skiriasi apie 10%. Tobulėjant izotopų atradimo ir tyrimo technikai, konstatuojami vis nauji ir nauji elementų izotopai. Taip kad „grynų", t. y. neturinčių izotopų, elementų skaičius mažėja. Net tokie elementai kaip O, N, C ir H turi izotopus: O^{16}, O^{17}, O^{18}; N^{14}, N^{15}; C^{12}, C^{13}; H^1, H^2.



55 pav. Masių spektrogramos

Ypatingas dėmesys kreipiamas vandenilio izotopui, vadinamajam sunkiajam vandeniliui — H^2. Jis vadinamas deuteriu ir žymimas D. Deuterio masė dvigubai didesnė negu paprastojo vandenilio (žr. vandenilį). Deguonies izotopai taip pat įneša tam tikros painiavos, nes tiksliuose skaičiavimuose fizikoje nebegalima imti deguonies atominio svorio lygaus 16. Kokios tai, dabar dar nesuprantamos, reikšmės izotopų kiekiams elementuose turi lyginiai ir nelyginiai atominiai numeriai. Elementai su nelyginiais atominiais numeriais turi mažiau izotopų, negu elementai su lyginiais numeriais, arba ir visiškai jų neturi (F, Na, Al, P). Išimtis sudaro H, Li, Be, B ir N. Čia matyti ir koks tai ryšys su elementų paplitimu žemėje (žr. II sk. 8 psk.).

Izotopų chemiškų savumų tolygumas labai sunkina jų atskyrimą. Izotopai atskiriami panaudojant šiek tiek skirtingus fizi-

nius jų savumus, pvz. centrifuguojant, panaudojant skirtingus difuzijos greičius ir pan. Atskirais atvejais naudojamasi ir cheminėmis reakcijomis, ypač atskiriant vandenilio izotopus, kurių didelis masių skirtumas atsiliepia ir jų cheminėms reakcijoms. Pvz., vykdant vandens elektrolizę, visų pirma skiriasi prie elektrodų „lengvojo" vandens ionai, nes „sunkiojo" vandens ionų sandauga yra mažesnė negu lengvojo:

$$[H^+] \cdot [OH^-] > [D^+] \cdot [OD^-].$$

Kadangi dauguma elementų yra izotopų mišiniai, tai tas atsispindi jų fiziniuose savumuose ir dažnai painioja jų periodiškus savumus, numatomus periodinės elementų sistemos. Beveik kiekviename periodinės elementų sistemos langelyje telpa ne vienos rūšies atomai, bet visa plejada izotopų, turinčių praktiškai vienodus chemiškus savumus, bet skirtingus atominius svorius. Izotopai iš dalies paaiškina ir tariamąją neteisingą elementų eilę pagal atominius svorius periodinėje elementų sistemoje (Ar ir K, Co ir Ni, Te ir I, Th ir Pa). Elemento atominį svorį sudaro jo izotopų atominių svorių vidurkis, apskaičiuotas pagal izotopų esamus kiekius elemente. Argonui ir kaliui turime tokius duomenis:

$$5Ar^{36} : 1Ar^{38} : 1630\ Ar^{40} \text{ ir } 7770K^{39} : 1\ K^{40} : 560K^{41}.$$

Tuo būdu argone vyrauja sunkusis, o kalyje lengvasis izotopas, todėl argono atominis svoris yra didesnis negu kalio, nors argonas periodinėje sistemoje patenka prieš kalį.

3. ATOMŲ BRANDUOLIŲ SUDĖTIS

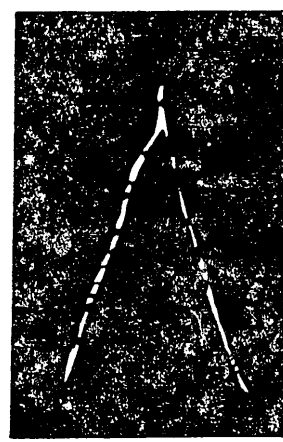
Branduoliams būdingi dydžiai yra jų masė ir įlydžiai. Kadangi paprasčiausias atomas (vandenilio) sudarytas iš protono ir elektrono, tad galima manyti, kad kitų, sunkesnių atomų branduoliai yra taip pat sudaryti iš protonų ir elektronų. Tuo būdu branduolių masės būtų sudarytos iš protonų masių, o jų atominis

svoris (A) reikštų apytikriai protonų skaičių branduolyje, bet tuomet branduolio įlydžių skaičius (Z) būtų taip pat lygus atominiam svoriui. Betgi žinoma, kad branduolių įlydžių skaičius yra mažesnis už atominį svorį. Reiškia, dalis protonų turi būti neutralinta elektronais, esančiais pačiame branduolyje. Branduolio elektronų skaičius E išreiškiamas taip:

$$E = A - Z.$$

Tokia pažiūra į branduolių sudėtį laikėsi, kol nebuvo atrastos kitos elementarinės dalelės (1932 m).

1930 m. buvo pastebėta, kad daužant metalinį berilį atskylančiomis iš polonio α dalelėmis, vyksta koks tai nežinomas spinduliavimas, prasiskverbiantis net per 5 cm. storio švino sluoksnį. Iš pradžių buvo manyta, kad tai yra labai trumpų bangų γ spinduliai, bet 1932 m. buvo įrodyta (Čedvikas), kad tai yra protono masės, bet neturinčios įlydžio dalelės — n e u t r o n a i. Nepaprastas neutronų skvarbumas aiškinamas jų neutralumu. Iš pradžių neutronas laikytas sudėtine dalele, sudaryta iš teigiamo protono ir neigiamo elektrono, bet vėliau toji pažiūra buvo sugriauta ir neutronas imta laikyti elementarine dalele.



56 pav. Elektrono ir protono pėdsakas

Atliekant tyrimus magnetiniame lauke vadinamąja Vilsono kamera, parodančia dalelių takus vandens garų persotintoje erdvėje, buvo konstatuota *56* pav. pavaizduotos dalelių tako šakutės ir buvo nustatyta, kad viena šaka yra elektrono takas, o kita elektrono masės su priešingu įlydžiu dalelės takas. Toji nauja dalelė (teigiamas elektronas) pavadinta p o z i t r o n u. Pozitronas egzistuoja tik milijoninės sekundės dalis. Pozitronas su neutronu galėtų, atrodo, duoti protoną. Tuo būdu ir į protoną galima žiūrėti kaip į sudė-

tinę dalelę. Elektronas ir pozitronas gali atsirasti (gimti) vienu laiku iš pakankamai energijos turinčių f o t o n ų (bangų).

$$h \cdot \nu = \text{elektronas} + \text{pozitronas}.$$

Kita vertus, elektronas ir pozitronas gali virsti fotonais (bangomis).

Iš šių samprotavimų seka, kad yra keturios elementarinės dalelės, būtent: elektronas, protonas, neutronas ir pozitronas[1]. Tų dalelių kombinacijos duoda helio atomo branduolius, t. y. α daleles ir deutronus, arba sunkiojo vandenilio branduolius. Tų dalelių svarbūs rodikliai yra šie:

Pavadinimas	elektronas	protonas	neutronas	pozitronas	alfa dalel.	deutronas
Žymėjimas	e^-, β	p	n	e^+	α	d
Įlydis	1 —	1+	0	1+	2+	1+
Masė	0,00055	1,0076	1,0089	0,00055	4,0028	2,0142

Masės vienetu čia paimta $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g arba $^1/_{16}$ deguonies atomo izotopo — O^{16} masės. Visų dažniausiai branduolių sudėtis išreiškiama dviem elementarinėm dalelėm — neutronais (A—Z) ir protonais (Z). Protono - neutroninėje branduolių struktūro-

---

[1] Kosminių spindulių tyrimų, darytų ilgų metų būvyje Stalininės premijos laureatų akamediko A. I. Alichanovo ir prof. A. I. Alichaniano, pasekmė yra naujų elementarinių medžiagų dalelyčių — varitronų — atradimas. Tokiu būdu mokslas pastaruoju metu atrado šias elementarines dalelytes:

1898 m. Elektronas. Masė = $\frac{1}{1836}$ protono masės; Įlydis = — 1

1911 m. Protonas. Masė = 1; Įlydis = + 1

1932 m. Neutronas. Masė = 1; Įlydis = 0

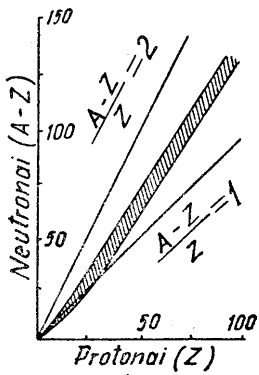
1932 m. Pozitronas. Masė = elektrono masei; Įlydis = + 1

je (Ivanenko, 1932 m.) ir protonas ir neutronas laikomi elementarinėmis dalelėmis, prileidžiant dvi galimybes:

$$\text{neutronas} \rightleftarrows \text{protonas} + \text{elektronas};$$
$$\text{protonas} \rightleftarrows \text{neutronas} + \text{pozitronas}.$$

Elektronų ir pozitronų lyg ir nėra branduoliuose, bet jie „užgema“ transformuojantis branduoliui.

57 pav. schemiškai pavaizduota atomų branduolių sudėtis (štrichuota juosta dėl izotopų buvimo). Sunkiųjų atomų branduoliai turi daugiau neutronų negu protonų. Lengvuosiuose atomuose tasai santykis yra arti vieno, o sunkiuosiuose pasiekia 1,6.



57 pav. Branduolių sudėtis

Apie neutronų ir protonų išsidėstymą branduoliuose, t. y. apie branduolių struktūrą beveik nieko tikro pasakyti negalima. Urano branduolio radijusas nepralenkia 10^{-12} cm. Tai yra apie 5000 mažesnis radijusas už vandenilio atomo radijusą. Tačiau tokioje mažoje U branduolio užimamoje erdvėje telpa 92 protonai ir 146 neutronai. Taip pat ne visai aišku, kaip vienodų įlydžių protonai drauge su neutraliais neutronais gali sudaryti patvarias branduolių sistemas. Aplamai, yra nežinoma prisitraukimo jėgų, veikiančių tarp branduolio dalelių, prigimtis.

Helio branduolys susidaro pagal tokią schemą:

$$2p + 2n = \alpha.$$

Tačiau pasidariusio branduolio masė yra mažesnė negu atskirai paimtų jo sudedamųjų dalių masės, nes $2 \cdot 1{,}0076 + 2 \cdot 1{,}0089 = 4{,}0330$, o iš tikrųjų α masė yra 4,0028. Masės defektas siekia čia 0,0302. Tatai aiškinama masės virtimu energija. Pagal Einšteiną (1905 m.) tarp masės m (gramais) ir energijos E (ergais) galioja santykis:

$$E = m \cdot c^2 \quad (c = \text{šviesos greičiui} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sek}).$$

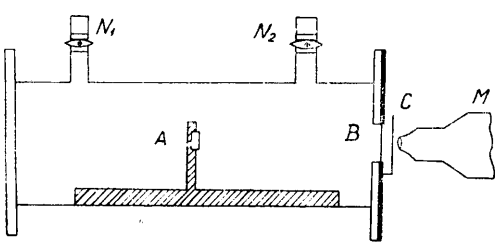
Kintant masei, kinta ir energija, ir atvirkščiai. Todėl judančio arba šilto kūno masė yra didesnė negu nejudančio šalto, bet dėl daugiklio c^2 didumo įprastiniuose procesuose masės kitimas nepastebimas. Kas kita branduolinėse reakcijose, kur masės kitimai yra žymūs ir gali vykti tik atsipalaiduojant milžiniškiems energijos kiekiams. Pagal Einšteiną, pasidarant helio gramatomui (4 g He), atsipalaiduoja energijos pagal schemą:

$$2p + 2n = \alpha + 2{,}16 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}0302 = \alpha + 6{,}5 \cdot 10^{8} \text{ kkal.}$$

Toks šilimos kiekis gaunamas sudeginant 80 to anglies. Atpalaiduota energija susidarant branduoliui yra branduolio patvarumo matas. Toji energija yra įvairiems elementams skirtinga; kai kurių elementų gramatomams ji pasiekia 200 milijonų kkal ir labai sumažėja radioaktingiems elementams.

4. ATOMŲ BRANDUOLIŲ SKALDYMAS

Šio šimtmečio pradžioje buvo pastebėta, kad α dalelės, susidūrusios su vandenilio dujomis, išmuša protonus, kurių greitis yra didesnis negu pačių α dalelių. Vandenilio, lygiai kaip ir kitokių dujų, branduolių skaldymo aparatą vaizduoja *58* pav. Misinginiame inde prie plokštelės *A* pritvirtinta radioaktinga medžiaga (paprastai RaC), kurios α dalelės nubėga ore 7 cm. Indo sienelė *B* uždaryta metaline plokštele, kuri sulaiko α spindulius ekvivalentingai 4—6 cm oro sluoksnio storio. Arti tos plokštelės pritvirtintas cinko sulfido ekranas *C*, kuris žybteli nuo elementarinių dalelių smūgių. Žybtelėjimai stebimi mikroskopu *M*. N_1 ir N_2 čiaupais pakeičiamos indo dujos. Keičiant atokumus tarp



58 pav. Branduolių skaldymas

B ir *C* arba įstatant tarp jų žėručio plokšteles, galima atskirti (sulaikyti) lėtesnes daleles nuo greitesnių. Tuo būdu buvo nustatyta, kad ir visas α daleles sulaikant, vis tiek laikas nuo laiko pastebimi *C* ekrane žybtelėjimai, sukelti susidūrusių su ekranu protonų (vandenilio atveju). Tie protonai nuskriedavo ore iki 28 cm. Pakeitus vandenilį azotu, buvo gauti protonai, nuskriejantieji ore iki 40 cm. Smulkesni tyrimai Vilsono kameroje parodė, kad, susidūrus α dalelei su branduoliais, ji branduolio absorbuojama, o branduolys virsta kitokiu branduoliu ir išmeta protoną. Azoto atveju toji reakcija vyksta taip:

$$N^{14} + \alpha = O^{17} + H^1.$$

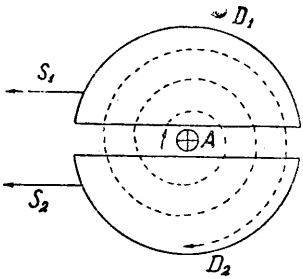
Tokia azoto branduolio skaldymo reakcija yra endoterminė, o atitinkama Al reakcija, duodanti protonų, nuskriejančių ore iki 90 cm, yra egzoterminė:

$$Al^{27} + \alpha = Si^{30} + H^1.$$

Tokiose branduolių reakcijose pasidarantieji medžiagų kiekiai yra labai maži. Apskaičiuota, kad, norint gauti 1 ml vandenilio, reikėtų daužyti Al 3000 metų 1 g radžio išmetamomis α dalelėmis. Tat suprantama, kad tokio tipo branduolinės reakcijos praktiškos reikšmės neturi. Tatai yra todėl, kad α dalelių sriauto negalima reguliuoti ir jų išmetamas kiekis bei energija priklauso tik nuo naudojamos radioaktingos medžiagos prigimties. α dalelių pataikymų skaičius į daužomus branduolius yra labai mažas. Apskaičiuojama, kad tik viena iš 5000 α dalelių pataiko į branduolius ir išmuša protoną.

Nepalyginamai didesnių galimybių duoda branduolių daužymas dirbtiniu būdu gautų dalelių (p, d arba α) sriautu. Tokios dalelės lengvai gaunamos veikiant elektros išlydžiais praretintą vandenilį, deuterį ar helį. Pvz. litras helio gali duoti tiek α dalelių, kiek per savaitę duotų tona Ra. Veikiant gautas daleles kombinuotais magnetiniais ir elektriniais laukais, jos surenkamos į ploną reikiamos krypties ir greičio sriautą. Tam reikalui naudojamas aparatas vadinamas c i k l o t r o n u. Ciklotrono schema duota *59* pav. Svarbiausios jo dalys yra vakuumo kameroje pa-

talpinti du metaliniai, tušti pusskrituliai D_1 ir D_2, sujungti su aukšto dažnumo generatoriumi S_1 ir S_2 laidais. Abu pusskrituliai patalpinti jiems statmename, stipriame magnetiniame lauke. Iš pagalbinio aparato A patenka tarp pusskritulių įlydžius turinčios dalelės, kurios, veikiant magnetiniam laukui, ima skrieti ratu. Kintamo elektrinio lauko dažnumas taip parenkamas, kad skriedamos tarp pusskritulių dalelės įgytų greitėjimą. Dėl greitėjimo dalelės juda spirale ir išeina iš aparato tam tikra kryptimi ir tam tikru greičiu.



59 pav. Ciklotronas

Ciklotrono veikimas priklauso nuo dalelių apibėgimo periodo ir pagreitinančio lauko dažnumo suderinimo (rezonanso). Dalelių apibėgimo periodas priklauso nuo dalelių įlydžių ir masės. Todėl ciklotronas gali atskirti vienus izotopus nuo kitų ir veikti kaip masių spektrografas. Ciklotrono principu sukonstruotas b e t a t r o n a s duoda daug energijos turintį elektronų sriautą, kurio pagalba tikimasi sukelti įvairių branduolinių reakcijų.

Ciklotrono veikimo galingumas matyti iš šių palyginimų: ThC išmetamų α dalelių energija yra 200 milijonų kkal/g-atomui, o ciklotrono išmetamų dalelių energija yra apie penkis sykius didesnė. Be to, ciklotronas duoda tiek pat dalelių kaip 1 kg gryno radžio.

Nors ciklotronas ir labai praplečia α dalelių pritaikymo sritį, tačiau dėl mažo α dalelių skvarbumo vis tiek ne visada galima jas sėkmingai naudoti. Mat jų dvigubas įlydis neleidžia joms įsiskverbti į sunkiuosius branduolius. Kas kita protonai ir deutronai, kurių įlydis dvigubai mažesnis negu α dalelės. Protonai ir deutronai įgalina atlikti žymiai įvairesnių branduolinių reakcijų negu α dalelės, pvz.:

$$Al^{27} + H^1 = He^4 + Mg^{24}.$$

Toji reakcija duoda branduolio smulkinimo pavyzdį. Manoma (Boras, 1937 m.), kad daužant branduolius dalelėmis, visų pir-

ma branduolys prisijungia dalelę ir virsta nepatvariu branduoliu (daug energijos), kuris po to skyla į patvarius branduolius ir atpalaiduoja energijos perteklių. Antroji reakcija (stabilizacija) nepriklauso nuo pirmosios ir gali įvairiai vykti. Tos minties teisingumas buvo įrodytas bandymais. Pvz., daužant protonais Li^7, gaunami nepatvarūs $\{Be^8\}$ branduoliai, kurie skyla taip

$$\{Be^8\} \rightarrow He^4 + He^4 \text{ arba } \{Be^8\} \rightarrow Be^8 + h\nu.$$

Pirmojoje skilimo reakcijoje gaunamos dvi α dalelės su energija 200 milijonų kkal gramatomui, o antrojoje (retesnėje) gaunamī patvarūs Be branduoliai ir nepaprastai trumpų bangų fotonai su 400 milijonų kkal energija.

Trumpiausių bangų γ spinduliai taip pat sukelia kai kurias branduolines reakcijas atskeldami dažniausiai neutronų:

$$H^2 + h\,.\,\nu \rightarrow H^1 + n; \quad Be^9 + h\,.\,\nu \rightarrow Be^8 + n.$$

Neutronai neturi įlydžių, todėl lengvai įsiskverbia į branduolius ir sukelia branduolines reakcijas žymiai lengviau negu įlydžius turinčios α, p ar d dalelės. Neutrono šaltiniu imamas berilio ir radžio mišinys; radžio išmetamos α dalelės (He^4) reaguoja su berilio branduoliais:

$$Be^9 + He^4 = C^{12} + n.$$

Esant 0,1 g Ra mišinyje su beriliu, išlekia kas sekundę keli šimtai tūkstančių neutronų. Dar stipresnė neutronų srovė gaunama ciklotrone, daužant deutronais metalinį berilį:

$$Be^9 + D^2 = B^{10} + n.$$

Gautieji neutronai turi didelį pradinį greitį (iki 50 000 km/sek.) ir daug energijos (400 000 000 kkal g/neutronui). Greitųjų neutronų skvarbumas yra didesnis švinui negu vandeniui, nes lengviesiems atomams neutronai lengviau perduoda energiją negu sunkiesiems. Greitieji neutronai, nustoję dalies greičio ir energijos, vadinami lėtaisiais neutronais. Įsiskverbus į bran-

duolį greitajam neutronui, pasidaro nepatvarus branduolys, kuris skildamas išmeta dažniausiai α dalelę arba protoną, o lėtųjų neutronų atveju pasidaro sunkesnių izotopų ir išspinduliuojami γ spinduliai. Būdinga lėtiesiems neutronams reakcija yra ši:

$$H^1 + n = D^2 + h\,.\,\nu.$$

Iš daugelio greitųjų neutronų reakcijų būdinga jų reakcija su azotu:

$$N^{14} + n \rightarrow N^{15}.$$

N^{15} skyla pagal tokias schemas (daugiau pagal pirmąją):

$$N^{15} \rightarrow B^{11} + He^4 \text{ arba } N^{15} \rightarrow C^{14} + H^1.$$

Trumpai nagrinėtos branduolių reakcijos yra galimos su visais elementais. Tačiau jos vyksta tik pašalinėms jėgoms veikiant (daužant dalelėmis). Tuo jos skiriasi nuo savaimingo radioaktingų medžiagų skilimo.

5. DIRBTINIS RADIOAKTINGUMAS

Tiriant Al branduolių reakciją su α dalelėmis (Kiuri ir Žolijo, 1934 m.), kuri vyksta pagal schemą:

$$Al^{27} + \alpha \rightarrow Si^{30} + n + e^+$$

buvo pastebėta, kad, pašalinus α dalelių šaltinį, tuojau nustoja atsipalaidavę neutronai, bet dar nekurį laiką atsipalaiduoja pozitronai. Be to, pozitronų atsipalaidavimo intensingumo mažėjimas seka žinomą radioaktingo spinduliavimo mažėjimo dėsnį. Pasirodė, kad α dalelės paverčia Al radioaktingu fosforu P^{30}, atskylant neutronui:

$$Al^{27} + \alpha = P^{30} + n.$$

Radioaktingasis fosforo izotopas išspinduliuoja pozitroną ir virsta Si:

$$P^{30} = Si^{30} + \text{pozitronas}.$$

P^{30} nustatytas puslaikis yra 3,25 min.

Dirbtinis radioaktingumas parodė, kad gali vykti ne tik α ir β, bet ir pozitroninis radioaktingas skilimas. Atskylant pozitronui, branduolio teigiamas įlydis (atominis numeris) sumažėja vienu, todėl elementas nekeičia masės (praktiškai), bet paslenka vienu langeliu į kairę periodinėje elementų sistemoje, pvz. P nueina į Si vietą.

Šiuo metu žinoma apie 400 dirbtiniu būdu gautų izotopų iš patvarių elementų branduolių. Tų elementų radioaktingo skilimo puslaikiai yra dažniausiai maži, matuojami sekundėmis, minutėmis, valandomis ir rečiau dienomis. Retais atvejais (Na^{22}, Cl^{36}, Fe^{55}) tie puslaikiai siekia metų ir ypatingai retai (Be^{10}, C^{14}) — tūkstančių metų. Dėl puslaikių trumpumo tie radioaktingi izotopai nerandami gamtoje.

Radioaktingi izotopai gaunami daužant branduolius žinomomis p, d, α ir n dalelėmis. Kartais vienas ir tas pats radioaktingas izotopas gaunamas įvairiais būdais, pvz. azoto izotopas N^{13} gaunamas keturiomis reakcijomis:

$$B^{10} + \alpha \rightarrow N^{13} + n; \quad C^{12} + d \rightarrow N^{13} + n;$$
$$N^{14} + n \rightarrow N^{13} + 2n; \quad C^{12} + p \rightarrow N^{13} + \gamma.$$

Radioaktingas to izotopo skilimas vyksta pagal schemą:

$$N^{13} \rightarrow C^{13} + e^{+},$$

o jo puslaikis lygus 10 minučių.

Dirbtiniams radioaktingiems izotopams yra būdinga tai, kad lengvieji izotopai atskelia pozitronus, o sunkieji — elektronus. Greta to dažnai vyksta ir γ spinduliavimas. Dažnai sutinkamas natūraliuose radioaktinguose elementuose α skilimas, čia yra retas reiškinys. Be to, natūralūs radioaktingi elementai skyla virsdami kitais radioaktingais elementais ir tik galop duoda patvarų branduolį, o dirbtini radioaktingi izotopai duoda iš karto patvarų branduolį. Būdingų radioaktingų izotopų gavimas ir jų skilimas duotas 51 lent. (pagal Chlopiną, 1944 m.).

Daužant dalelėmis atomus, jų radioaktingumas didėja, kol pasiekia maksimumą. Tolesnis branduolių daužymas radioaktingumo nebedidina.

$Ni^{61} + p \leftarrow Co^{61} + n$	$Co^{61} \rightarrow Ni^{61} + e+$	T = 3,4 val.
$Cr^{50} + p \rightarrow Mn^{51} + \gamma$	$Mn^{51} \rightarrow Cr^{51} + e+$	T = 46 min.
$N^{14} + p \rightarrow C^{11} + \alpha$	$C^{11} \rightarrow B^{11} + e+$	T = 21 „
$Na^{23} + d \rightarrow Na^{24} + p$	$Na^{24} \rightarrow Mg^{24} + e-$	T = 14,8 val.
$S^{32} + d \rightarrow P^{30} + \alpha$	$P^{30} \rightarrow Si^{30} + e+$	T = 3,25 min.
$Te^{128} + d \rightarrow I^{128} + 2n$	$I^{128} \rightarrow X^{120} + e-$	T = 25 „
$Fe^{53} + \alpha \rightarrow N_i{}^{57} + n$	$Ni^{57} \rightarrow Co^{57} + e+$	T = 36 val.
$Si^{29} + \alpha \rightarrow P^{34} + p$	$P^{32} \rightarrow S^{32} + e-$	T = 14,3 dienų
$S^{32} + \alpha \rightarrow Cl^{32} + d$	$Cl^{34} \rightarrow S^{34} + e+$	T = 33 min.
$Rh^{103} + n \rightarrow Rh^{104} + \gamma$	$Rh^{104} \rightarrow Pd^{104} + e-$	T = 44 sek.
$Cr^{52} + n \rightarrow V^{52} + p$ } $Mn^{55} + n \rightarrow V^{52} + p$	$V^{52} \rightarrow Cr^{52} + e+$	T = 3,8 min.
$Br^{79} + n \rightarrow Br^{78} + 2n$	$Br^{78} \rightarrow Se^{78} + e+$	T = 6,3 min.

Savotišką išimtį sudaro radioaktingas torio izotopas Th^{233}, gaunamas daužant lėtais neutronais paprastąjį torį Th^{232}. Tasai radioaktingas izotopas duoda pradžią didelei radioaktingo skilimo šeimai, būtent:

$$Th^{233} \xrightarrow{\beta} Pa^{233} \xrightarrow{\beta} U^{233} \xrightarrow{\alpha} Th^{229} \xrightarrow{\alpha}$$
$$23{,}5 \text{ min.} \qquad 27{,}4 \text{ d.} \qquad 1{,}6 \cdot 10^5 \text{ m} \qquad 7 \cdot 10^3 \text{ m.}$$

$$Ra^{225} \xrightarrow[14 \text{ d.}]{\beta} \text{ ir t. t. iki } Bi^{209}.$$

Radioaktingų izotopų kiekiai gaunami maži, bet jie esti vienodai pasiskirstę visoje tiriamoje medžiagoje. Tatai labai svarbu sprendžiant kai kurias problemas. Pakeičiant žinomą elementą jo radioaktingu izotopu junginyje, nepakinta junginio savumai, bet ir nežymius radioaktingos medžiagos kiekius lengva susekti (radioaktingas indikatorius) ir tuo pačiu konstatuoti rūpimo elemento buvimą.

Tuo metodu įrodyta netolygumas sieros atomų tiosulfato ione, greitos mainų reakcijos tarp palaidų halogenų ir halogenidų tirpaluose, nevykimas mainų reakcijų tarp palaidų halogenų ir

alkilhalogenidų halogenų, nesikeitimas vietomis anglies atomų CO ir CO_2 molekulėse net 200° temp., nesikeitimas vietomis sieros atomų SO_2 ir SO_3 molekulėse žemesnėse temp., keitimasis vietomis mangano atomų manganatuose ir permanganatuose ir t. t. Radioaktingi indikatoriai gali būti sėkmingai naudojami nustatant mažai tirpių ir mažai lakių medžiagų tirpumus ir lakumus.

Radioaktingo Na^{24} pagalba nustatyta, kad NaCl labai greit patenka į kraują iš virškinimo organų, o kalio ionai žymiai lėčiau; P^{32} pagalba įrodyta, kad organizmai lengvai pasisavina neorganinius fosfatus ir t. t.

Dirbtinis radioaktingumas padėjo įžvelgti į prigimtis dar nesurastų elementų (85, 87), pvz. 85-jo elemento radioaktingas izotopas gaunamas daužant Bi labai greitomis α dalelėmis. Nuo Bi jis atskiriamas destiliuojant vakuume. Jo puslaikis 7,5 val., o jo radioaktingas skilimas vyksta arba pasidarant Bi arba Po^{211}. Cheminiai 85-jo elemento savumai rodo jį nesant halogenų analogu.

6. TRANSURANINIAI ELEMENTAI

Daužant U^{238} lėtais neutronais, gaunamas radioaktingas izotopas U^{239}, kuris skildamas duoda du transuraninius elementus — neptunį — Np ir plutonį — Pu. Tatai išreiškiama tokia schema:

$$_{92}U^{238} + n \rightarrow {}_{92}U^{239} \xrightarrow[T = 23\ min.]{\beta} {}_{93}Np^{239} \xrightarrow[T = 2{,}3\ d.]{\beta} {}_{94}Pu^{239}.$$

Pasidaręs plutonis skyla į aktiniouraną $_{92}U^{235}$, o skilimo puslaikis yra 24 000 metų.

Du tolesnieji transuraniniai elementai — americis — Am ir kiuris — Cm gauti daužant U^{238} ir Pu^{233} labai greitomis α dalelėmis.

Daužant U^{238} deutronais, taip pat gaunami neptunis ir plutonis:

$$_{92}U^{238} + d \rightarrow {}_{93}Np^{238} + 2n$$
$$\underset{T = 2\ d.}{\overset{\beta}{\longrightarrow}}\ {}_{94}Pu^{238} \xrightarrow[T = 50\ m.]{\alpha} {}_{92}U^{234}.$$

Žinomas neptunio izotopas Np^{237} gaunamas pagal schemą:

$$U^{238} + n \rightarrow {}_{92}U^{237} + 2n$$
$$\underset{T = 7\ d.}{\overset{\beta}{\longrightarrow}}\ {}_{93}Np^{237} \xrightarrow[T = 2{,}25 \cdot 10^6\ m.]{\alpha} Pa^{233}.$$

Americis gaunamas pagal tokią schemą:

$$U^{238} + \alpha \rightarrow Pu^{241} + n$$
$$\overset{\beta}{\longrightarrow} Am^{241} \xrightarrow[T = 500\ m.]{\alpha} Np^{237}.$$

Žinomi du kiurio izotopai — Cm^{242} (jo α skilimo T = 150 d.) ir Cm^{240} (jo α skilimo T = 30 d.) gaunami pagal schemą:

$$Pu^{239} + \alpha \rightarrow Cm^{242} + n;\ Pu^{239} + \alpha \rightarrow Cm^{240} + 3n.$$

Antrosios schemos tikimybė didėja su α dalelės energija. Galima Cm^{242} gauti ir pagal šią schemą:

$$Am^{241} + n \rightarrow Am^{242} + \gamma$$
$$\underset{T = 18\ val.}{\overset{\beta}{\longrightarrow}}\ Cm^{242}.$$

Cheminiai transuraninių elementų savumai žinomi dar tik bendrais bruožais. Neptunis ir plutonis panašūs į uraną. Jų valentingumas yra VI, V, IV ir III. Būdingi tų elementų valentingumai mažėja su atominiais numeriais. Kiuris esti tur būt tik trivalentis.

Kai kuriais atžvilgiais atrodo, kad paskutiniame periodinės sistemos periode, pradedant toriu yra „aktinidų“ šeima, panaši į lantanidus. Už tą kalba tų elementų elektroninės struktūros, duotos 52 lent.

„Aktinidų“ elektroninė struktūra 52 lent.

Sluoksnis		O				P			Q
n		5				6			7
l		0	1	2	3	0	1	2	0
Pagrupės		5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
87	—	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	6	10	1	2	6	1	2
91	Pa	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	6	10	5	2	6	1	2
95	Am	2	6	10	6	2	6	1	2
96	Cm	2	6	10	7	2	6	1	2

Aktiniduose, kaip ir lantaniduose, elektronų skaičius didėja viduriniame sluoksnyje, o tatai mažai teatsispindi cheminiuose savumuose.

Kyla įdomus klausimas dėl tolimesnių transuraninių elementų sintezės. Skaičiavimai rodo, kad, didėjant atominiam numeriui ir branduolio masei, atomų branduoliai tampa nebe patvarūs. Kritiška būsena pasiekiama (skaičiuojant), kai atominis numeris prilygsta 100. Tuo būdu teorija leidžia tik kelis tolesnius transuraninius elementus.

Transuraninių elementų gavimo tyrimas turi didžiausios reikšmės, nes tuo būdu mokslui pavyko rasti būdus praktiškai panaudoti atominę energiją.

7. ATOMINĖS ENERGIJOS GAVIMAS

Natūralaus radioaktingumo reiškiniai yra susieti su dideliais energijos kiekių pakitimais, pvz. 1 g Ra pavirstant švinu, atpalaiduojamas energijos kiekis apytikriai prilygsta pusei tonos sudegančios anglies atpalaiduotai energijai. Tačiau dėl Ra

brangumo ir dėl lėtai vykstančio proceso atpalaiduojama energija praktiškai nepritaikoma. Dirbtinis branduolių skaldymo procesas dažnai lydimas taip pat labai didelių energijos kiekių atpalaidavimo, pvz.:

$$Li^7 + H^1 = 2He^4 + 400\,000\,000 \text{ kkal.}$$

Čia 7 g ličio atstoja apie 50 to anglies. Bet ir čia pataikymų skaičius labai mažas (maždaug 1 iš milijono) ir galutini rezultatai menki.

Daugiausia teorinio pagrindo branduolių reakcijoms panaudoti turi helio sintezė iš vandenilio:

$$4H^1 = He^4 + 650\,000\,000 \text{ kkal.}$$

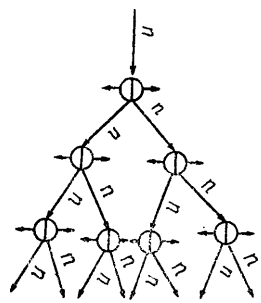
Vandenilio gramas čia atstotų 20 t anglies. Šia reakcija net mėginama kartais aiškinti saulės išspinduliuojamos energijos ištekliai, manant, kad vyksta eilė tarpinių reakcijų:

$$C^{12} + H^1 \rightarrow N^{13};$$
$$N^{13} \rightarrow C^{13} + e^+;$$
$$C^{13} + H^1 \rightarrow N^{14};$$
$$N^{14} + H^1 \rightarrow O^{15};$$
$$O^{15} \rightarrow N^{15} + e^+;$$
$$N^{15} + H^1 \rightarrow C^{12} + He^4.$$

Įvairiais samprotavimais prieinama išvados, kad tik tokios branduolių reakcijos gali būti praktiškai panaudojamos energijai gauti, kurios prasidėjusios savaime vyksta toliau. Apskaičiavimai rodo, kad, didinant skysčio lašo įlydį, pasiekiamas momentas, kada lašas skyla į du daugiau ar mažiau vienodus lašus. Panašus reiškinys pastebėtas veikiant neutronais uraną. U atomai skyla dėl padidėjusios jų energijos. Netrukus (1940 m.) jauni tarybiniai mokslininkai K. A. Petržakas ir G. N. Fliorovas konstatavo, kad ir vieni urano atomai (be neutronų) gali skilti, bet skilimo puslaikis yra $5 \cdot 10^{16}$ metų.

Urano izotopai U^{238} ir U^{235} ne vienodai elgiasi neutronų atžvilgiu. U^{238} linkęs prijungti neutroną ir virsti izotopu U^{239}. Panašiai elgiasi protaktinis ir toris. Paveiktas neutronais, ypač

lėtais, U^{235} prijungia neutroną ir skyla. Svarbiausia yra tai, kad branduolys skildamas atpalaiduoja du neutronu, galinčius suskaldyti kitus du U^{235} branduolius. Tie du branduoliai skildami atpalaiduos 4 neutronus, kurie suskaldys jau 4 branduolius. Tuo būdu įleistas arba patekęs vienas neutronas į U^{235} gabalą suskaldys jį vis greitesniu tempu, kaip vaizduoja *60* pav., jei tik niekas neabsorbuos atskylančių neutronų. U^{235} branduolių skilimas susietas su 0,1% masės sumažėjimu ir didelių energijos kiekių atpalaidavimu. 1 g U atpalaiduoja apie 20 000 000 kkal, t. y. tiek energijos, kiek duoda 20 t sprogstamosios medžiagos. Iš to tatai ir kilo atominės bombos idėja. Sprogimo efektui gauti reikia, kad branduolių skilimo greitėjimas plistų visoje izotopo masėje. Tatai imanoma tik sunaudojant, t. y. neišleidžiant iš sistemos neutronų be sąveikos su skylančiais izotopo branduoliais. Kadangi daugelis medžiagų absorbuoja neutronus, todėl U^{235} izotopas turi būti visiškai grynas. Be to, kad neutronai neišlėktų iš skylančio izotopo, jo gabalas turi būti nemažesnis kaip tam tikro (kritiško) didumo. Esant „sprogstamajai masei" mažiau kritiško didumo, palyginti, daug neutronų (dėl didelio paviršiaus) išlėks; sprogimo pagreitėjimas bus mažas ir „bomba" pamažu suirs nesprogusi. Turint du gabalu, sakysim, po pusę kritiško didumo, jie nesprogs, bet staiga juos suglaudus ar sunėrus į vieną, tuojau įvyks sprogimas. Antrajame pasauliniame kare buvo sprogdinama atominė bomba, šaunant jos vieną dalį į kitą.



60 pav. Urano skilimas

U^{235} izotopo yra urane 0,7%, todėl gaminant atominę bombą reikia visų pirma išskirti iš urano tą izotopą. Tatai buvo padaryta, kombinuojant termišką izotopų difuziją ir tam tyčia sukonstruoto ciklotrono, vadinamojo kaliutrono veikimą.

Kitas kelias atominei bombai pagaminti paaiškėjo, kai buvo nustatyta, kad plutonis, neutronų požiūriu, elgiasi kaip U^{235}. Kadangi plutonis pasidaro absorbuojant neutroną U^{238}, tai tasai

izotopas, būdamas sunkiai pašalinamu balastu, gaminant atominę bombą iš U^{235}, tampa brangia žaliava darant tą bombą iš plutonio. Antrasis kelias yra patogesnis dar ir tuo, kad U^{238} yra 139 sykius daugiau paplitęs gamtoje negu U^{235}.

Antrasis kelias atominei energijai gauti reikalauja pasigaminti daug plutonio. Tam reikalui buvo sukonstruoti specialūs grafitiniai įrengimai, savotiški katilai, į kuriuos sudėtuose urano gabaluose vyksta plutonio pasidarymas. Grafitas sulėtina neutronus, lekiančius iš vieno urano gabalo į kitą. Svarbiausios tokiame katile vykstančios branduolinės reakcijos išreiškiamos šiomis schemomis:

$$U^{235} + n \rightarrow U \text{ skeveldros} + 2n;$$
$$U^{238} + n \rightarrow Pu^{239} + \beta;$$
$$Pu^{239} + n \rightarrow Pu \text{ skeveldros} + 2n.$$

Pirmoji reakcija yra neutronų tiekėjas, o esant neutronų, antroji (svarbiausioji) reakcija lengvai vyksta. Trečiosios reakcijos greitis tampa pastebimas tik susidarius žymesniems plutonio kiekiams. Reakcijų greitį katile galima reguliuoti įstumiant į katilą arba ištraukiant iš jo medžiagas, smarkiai absorbuojančias neutronus, pvz. kadmį arba boro plieną. Katile gali pasigaminti keli gramai plutonio per parą. Vykstančios reakcijos atpalaiduoja milžiniškus šilimos kiekius ir kelia temperatūrą, kuri blogai atsiliepia į plutonio išeigą, todėl toksai dirbantis katilas vėsinamas vandeniu. Po nekurio laiko katilo turinys išimamas ir cheminiu būdu plutonis atskiriamas nuo branduolio skeveldrų ir nesuskilusio urano.

1945 metais, nors karo baigtis jau buvo nulemta ir to nediktavo joks karinis būtinumas, amerikiniai imperialistai numetė dvi pirmąsias atomines bombas ant Japonijos miestų Hirosima ir Nagasaki, nužudydami daug taikių gyventojų. Visam pasauliui buvo vaizdžiai parodyta, kaip puikiausieji mokslo pasiekimai gali virsti masinio žmonių žudymo priemonėmis, jei mokslas yra pajungtas savanaudiškų imperialistinių grupuočių interesams. Nors šių bombų sprogimo rezultatai buvo kur kas menkesni nei buvo tikėtasi amerikinių imperialistų, jie sukėlė didžiausią triukšmą ir stengėsi panaudoti tariamąjį atominės bombos monopolį savo

bauginimo ir ekspansijos politikai paremti. Bet koks atominės energijos pritaikymas taikiems tikslams Jungtinėse Amerikos Valstybėse ir jų satelituose buvo uždraustas, nors yra savaime suprantama, kad panaudoti milžinišką branduolių skilimo energiją žmonijos labui ir yra vienintelis **tikrojo** mokslo tikslas. Šis kilnus uždavinys yra išspręstas mūsų socialistinėje tėvynėje, kuri, kaip yra žinoma, nuo 1947 metų apvaldė branduolinio proceso paslaptį ir jį naudoja didiesiems gamtos pertvarkymo darbams vykdyti. Yra juk suprantama, kad katilo veikimas gali būti nukreiptas ne plutoniui gaminti, o tik energijai gauti. Toksai katilas virstų energijos centrine, nereikalinga nuolatinio kuro papildymo.

Urano kiekis (svorio) žemės plutoje yra apie 400 sykių mažesnis negu anglies, bet urano skilimas duoda apie 2 000 000 sykių daugiau energijos negu degdama anglis. Tat urano atomų skilimo atradimas praturtino žmonijos energetinius resursus kelis tūkstančius kartų.

Kita vertus, galima tikėtis, kad bus rasti ir kitokie, gal dar patogesni, būdai atominei energijai gauti, negu urano atomų skilimas. „Žmogaus protas daug atrado ir dar daugiau atras naujenybių gamtoje ir tuo pačiu vis daugiau užvaldys pačią gamtą“ (Leninas). Gamtos užvaldymas ir joje veikiančių jėgų panaudojimas pagreitins Tarybų Sąjungos perėjimą nuo socializmo prie komunizmo ir paspartins visos žmonijos atsipalaidavimą nuo beprotiškos ir nusikalstamos imperialistinės sistemos.

DALYKŲ RODYKLĖ

Acetatai 275
Acetilenas 264
Acetilenidai 265
Acto rūgštis 274
Agatas 286
Aktinidai 581
Aktinio šeima 562
Aktinis 230
Alavas 303
Alavo alkilai 306
— chloridai 308
— hidridas 306
— hidroksidas 306
— nitratas 310
— oksidai 306
— rūgštys 307
— sulfatas 310
— sulfidai 310
— tetrabromidas 309
— tetrafluoridas 308
— tetrajodidas 309
Alebastras 166
Aliuminatai 221
Aliuminio acetatas 227
— bromidas 223
— chloridas 223
— fluoridas 222
— hidroksidai 220
— jodidas 224
— karbidas 219
— nitratas 224
— nitridas 219
— oksidas 220
Aliuminio org. junginiai 219
— silikatai 225
— sulfatas 224
— sulfidas 225
Aliuminis 215
Alūnai 225
Amalgamas 193
Americis 579
Amoniakas 344
Amoniakinis būdas 89
Amonio acetatas 353
— chloridas 350
— chromatai 351
— druskos 350
— fosfatai 351
— karbaminatai 352
— karbonatas 351
— nitratas 352
— oksalatas 353
— persulfatas 353
— sulfatas 352
— sulfidas 353
Amorfinis 18
Angliavandeniliai 262
Anglies dioksidas 266
— disulfidas 279
— halogenidai 276
— monoksidas 268
— rūgštis 270
— tetrabromidas 277
— tetrachloridas 277
— tetrafluoridas 277
— tetrajodidas 277

Anglis 248
— akmeninė 252
— gyvulių 257
— kaulų 257
— medžio 257
Anhidridai 416
Antracitas 252
Antroji grupė 143
Argonas 50
Arsenas 376
Arsenatai 380
Arsenidai 378
Arsenitai 380
Arseno halogenidai 381
— jodidai 381
— junginiai 377
— pentoksidas 380
— sulfidai 381
— tribromidas 381
— trichloridas 381
— trifluoridas 381
— trioksidas 379
— vandenilis 377
Arsinai 378
Aštuntoji grupė 507
Atomas 13
Atominė energija 581
Atominis numeris 27
— svoris 15
— tūris 39
— vandenilis 62
Atomų branduolių reakcijos 558
— modeliai 26
— radijusai 41
Auksas 136
Aukso chloridai 140
— cianidai 141
— jodidas 141
— nitratas 142
— oksidas 140
— rūgštis 140
— sulfatas 142
— sulfidas 142
Aukso sulfitai 142
— tiosulfatai 142
Aukštakrosnė 511
Azidai 350
Azoimidas 349
Azotas 342
Azoto dioksidas 356
— halogenidai 361
— jodidas 361
— oksidas 354
— pentoksidas 356
— rūgštis 357
— sulfidai 362
— tetroksidas 356
— trichloridas 355, 361
— trioksidas 355
— vandenilio rūgštis 349

Bario bromidas 177
— chloridas 177
— fluoridas 177
— hidridas 174
— hidroksidas 175
— jodidas 178
— karbonatas 176
— nitratas 178
— oksidas 174
— peroksidas 175
— sulfatas 178
— sulfidas 179
Baris 174
Benzinas 253
Benzolas 265
Beriliatai 149
Berilio chloridas 149
— fluoridas 149
— fosfatai 150
— halogenidai 149
— hidroksidas 148
— karbidai 148
— karbonatai 149
— nitratas 149
— nitridas 148

Berilio oksidas 148
— sulfatas 150
Berilis 144, 146
Berlyno mėlis 527
Bismutas 389
Bismuto alkilai 391
— bromidas 393
— chloridas 392
— dichloridas 392
— fluoridas 392
— hidridas 391
— hidroksidas 392
— jodidas 393
— junginiai 390
— karbonatas 392
— nitratas 393
— oksichloridas 392
— oksinitratas 393
— pentoksidas 392
— sulfatas 393
— sulfidas 393
— trioksidas 391
Bokštinis metodas 429
Boraksas 99
Boranai 208
Boras 207
Boratai 212
Boro alkilai 210
— bromidas 214
— chloridas 213
— fluoridas 213
— fosforo oksidas 214
— jodidas 214
— nitridas 210
— rūgštys 211
— sulfidas 214
— trioksidas 210
Branduoliai 27
Branduolių skaldymas 572
— sudėtis 568
Brilijantas 250
Bromas 489
Bromatai 491
Bromidai 491
Bromo chloridas 492
— rūgštis 491
— trifluoridas 492
— vandenilis 490

Cementacija 515
Cementas 17
Cerio grupė 238
Cezio amidas 117
— halogenidai 118
— hidridas 117
— hidroksidas 118
— karbonatas 118
— nitratas 118
— oksidai 117
— sulfatas 118
Cezis 116
Chemija 12
Cheminė trauka 16
Chemiškas individas 15
Chloras 482
Chloratai 488
Chloridai 485
Chloritinė rūgštis 487
Chloroformas 278
Chloro dioksidas 486
— fluoridai 489
— heksoksidas 486
— heptoksidas 486
— kalkės 169, 483
— monoksidas 485
— rūgštis 487
— stanatai 309
— sulfono rūgštis 439
— trioksidas 486
— vandenilio rūgštis 484
— vandenilis 483
Chromas 449
Chromatai 455
Chromiakai 460
Chromilo chloridas 457
Chromitai 454

Chromo alūnas 459
— dichloridas 457
— hidroksidai 454
— junginiai 452
— — kompleksiniai 459
— lydiniai 452
— oksidai 454
— nitratas 458
— perrūgštės 456
— sulfatai 458
— sulfidas 459
— trichloridas 457
Cianas 280
Cianidai 282
Ciano vandenilis 281
Ciklotronas 573
Cinkas 180
Cinko acetatas 187
— bromidas 184
— chloridas 184
— cianidas 186
— fluoridas 184
— hidroksidas 183
— jodidas 184
— karbonatai 184
— oksidas 183
— nitratas 185
— nitritas 185
— pagrupė 145
— silikatai 187
— sulfatas 185
— sulfidas 186
— sulfitas 186
Cirkonatai 333
Cirkonio bromidas 334
— chloridas 334
— dioksidas 332
— fluoridas 333
— fosfatas 334
— hidroksidas 333
— karbidas 332
— nitratas 334
— nitridas 332
Cirkonio oksalatas 334
— perrūgštės 333
— silikatas 335
— sulfatas 334
— sulfidas 334
Cirkonis 331

Čerpės 294

Degtukai 365
Deguonies difluoridas 481
— junginiai 415
Deguonis 411
Deimantas 250
Degutas 256
Degutinis vanduo 256
Deuteris 567
Deutronas 570
Diafragmos metodas 85
Diazoto oksidas 354
Dicianas 280
Dirbtinis radioaktingumas 576
— skystas kuras 254
Ditionatai 436
Ditionitai 437
Druskos rūgštis 484
Dujos 256
Durpės 253
Dūminis parakas 108

Eilinis numeris 41
Ekvivalentas 17
Elektrinė laida 44
Elektronai 27
Elementarinė gardelė 18
Elementas 15, 20
Emalės 293
Emanacija 50
Etanas 263
Erbio grupė 238
Etilchloridas 278
Etilenas 263
Etilendichloridas 278

Fajansas 294
Feratai 522
Fizika 12
Fluoras 478
Fluoridai 481
Fluoro vandenilis 480
Formiatai 274
Fosfidai 366
Fosfinas 366
Fosfitinė rūgštis 372
Fosforas 363
Fosforo druska 100
— halogenidai 373
— junginiai 366
— — su azotu 375
— metarūgštis 371
— oksichloridas 374
— oksidai 367
— orto rūgštis 370
— pentachloridas 374
— pentoksidas 367
— perrūgštės 372
— piro rūgštis 371
— rūgštys 368
— sulfidai 375
— tetroksidas 368
— trichloridas 374
— tribromidas 374
— trijodidas 374
— trioksidas 367
— vandeniliai 366

Galio chloridas 232
— hidroksidas 232
— oksidas 232
— sulfatas 232
— sulfidas 232
Galis 231
Gazolis 253
Geležies acetatai 530
— alūnai 525
— bromidai 525
— chloridai 524
Geležies cianidai 527
— druskos 523
— fluoridai 524
— fosfatai 529
— hidroksidai 522
— jodidai 525
— junginiai 521
— karbonatai 529
— karbonilai 521
— lydiniai 516
— nitratai 525
— nitrozilas 521
— oksalatas 530
— oksidai 522
— prusidai 528
— rodanidas 529
— silikatas 529
— sulfatai 525
— sulfidai 529
— šeima 508
Geležis 510
Gelis 18
Geltonoji kraujo druska 527
Generatorinės dujos 270
Geriamoji soda 88
Germanatai 300
Germanio halogenidai 301
— hidridai 300
— hidroksidas 301
— oksidai 300
— sulfidai 301
Germanis 299
Glazūros 293
Grafitas 249
— retortų 258
Gramatomas 15
Gramekvivalentas 17
Grammolekulė 16
Grūdinimas 519
Gryna medžiaga 15
Gyvsidabrio bromidai 199
— cianidas 202
— dichloridas 197

Gyvsidabrio fluoridai 196
— jodidai 199
— karbonatas 196
— metodas 85
— monochloridas 196
— nitratai 200
— oksalatas 202
— oksidai 195
— rodanidai 202
— sulfatai 200
— sulfidas 201
— sulfitas 200
— tiodruskės 201
Gyvsidabris 191
Gyvulių anglis 257

Hafnio dioksidas 336
Hafnis 335
Halogenai 476
Heksachloretanas 278
Heksacianidai 527
Helis 50
Hidratai 70
Hidrazinas 348
Hidrinimas 62
Hidroksidai 73
Hidroksilaminas 349
Hidronio junginiai 417
Hidroperoksidas 70
Hipobromitai 491
Hipobromitinė rūgštis 491
Hipochloritai 487
Hipochloritinė rūgštis 486
Hipofosfatai 372
Hipofosfitai 372
Hiponitritinė rūgštis 361

Indis 233
Indžio druskos 234
Ioninis ryšys 37
Ionizacijos potencialas 41
Iridis 549
Iridžio chloridai 550
— fluoridai 550
— kompleksiniai junginiai 550
— oksidai 549
Iterbio grupė 238
Itrio grupė 238
Itris 228
Izotopai 566

Jodas 492
Jodatai 496
Jodidai 495
Jodo bromidas 497
— chloridas 497
— druskos 497
— fluoridas 497
— pentoksidas 495
— perrūgštė 496
— rūgštys 496
— trichloridas 497
— vandenilis 494
Jodoformas 278
Jodozo junginiai 498

Kadmio autokompleksai 191
— bromidas 189
— chloridas 189
— cianidas 190
— hidroksidas 189
— jodidas 189
— karbonatas 189
— nitratas 190
— nitritas 190
— oksidas 189
— rodanidas 190
— sulfatas 190
— sulfidas 190
Kadmis 187
Kalcio bromidas 165
— chloridas 164
— cianamidas 167
— fluoridas 163
— fosfatai 168

Kalcio hidridas 158
— hidroksidas 161
— hipochloritas 169
— jodidas 165
— karbidas 159
— karbonatas 162
— nitratas 165
— nitridas 159
— nitritas 159
— oksidas 160
— peroksidas 160
— silicidai 160
— silikatai 170
— sulfatas 136
— sulfidas 167
— sulfitas 167
Kalcis 156
Kalio amidas 104
— bromatas 110
— bromidas 107
— chloratas 110
— chloridas 107
— chloro chromatas 456
— chromatai 111
— cianidas 112
— fluoridas 106
— fosfatai 113
— geležies heksacianidai 112
— hidridas 104
— hidrokarbonatas 106
— hidroksidas 104
— hidrosulfatas 109
— jodidas 107
— karbonatas 105
— nitratas 107
— nitritas 108
— oksidas 104
— perchloratas 111
— perchromatai 112
— permanganatas 114
— peroksidas 104
— persulfatas 109
— rodanidas 115
Kalio stibio tartaratas 389
— sulfatas 108
— sulfidas 110
Kalis 102
Kalkės 161
Kalomelis 196
Kamerinis metodas 427
Kaolinas 226
Karatas 250
Karbonatai 271
Karbidai 259
Karbonilo chloridas 278
— sulfidas 280
Kaulų anglis 257
Kaustinė soda 84
Ketus 518
Ketvirtoji grupė 246
Kiuris 559, 579
Klinkeris 170, 294
Kobaltas 531
Kobaltiakai 536
Kobalto acetatas 536
— amoniakatai 536
— arsenidai 532
— bromidas 534
— chloridas 533
— cianidas 536
— fluoridas 533
— heksanitritai 534
— hidroksidai 533
— jodidas 534
— karbonatas 535
— karbonilai 532
— oksalatas 536
— oksidai 532, 533
— nitratas 534
— rodanidas 536
— sulfatai 534
— sulfidai 535
— sulfitas 535
Koksas 257
Koksavimas 255
Koloidiniai tirpalai 17

Kompleksinis 17
Kontaktinis metodas 425, 426
Kovalentingumas 17
Kraujo druskos 113
Kriolitas 91, 222
Kriptonas 50
Kristalinis 18
Krištolas 292
Ksenonas 50
Kvarcas 287
Kvarco stiklas 288

Lantanas 228
Lantanidai 206, 237
Lantanidų chloridai 244
— fluoridai 244
— hidroksidai 243
— nitratai 244
— oksalatai 244
— oksidai 242
— sulfatai 244
Leblano metodas 87
Ličio amidas 76
— fosfatas 78
— halogenidai 77
— hidridas 76
— hidroksidas 77
— karbonatas 78
— nitratas 78
— nitridas 77
— oksidai 77
— sulfatas 78
Litis 75
Litononas 178, 186
Lyd. temp. 12, 42
Lyg. sv. 15, 43

Magnio bromidas 155
— chloridas 154
— fluoridas 154
— hidroksidas 153
— jodidas 155
— karbonatai 153
Magnio lydiniai 152
— nitratas 155
— oksidas 152
— sulfatas 155
Magnis 144, 150
Manganas 498
Manganatai 501
Mangano acetatai 504, 505
— boratas 504
— chloridai 502, 505
— cianidai 505
— difluoridas 502
— dioksidas 500
— fosfatai 503, 505
— halogenidai 502, 503
— hidroksidai 500, 501
— karbonatas 503
— nitratai 503
— oksidai 500, 501
— perrūgštė 502
— silikatas 504
— sulfatai 504, 505
— sulfidas 504
— sulfitas 504
Masių spektrografas 566
Materija 11
Mazuris 506
Medžio anglis 257
Mėlynasis akmenėlis 121
Mendeliejevo p-nė e-tų sistema 19
Mergelis 162
Metafosfatai 372
Metanas 262
Metavanadatai 397
Metavolframatai 469
Misingis 121
Mišrios dujos 270
Mokslas 11
Molekulė 13, 15
Molekulinis svoris 16
— tūris 16
Molibdatai 463
Molibdenas 461

Molibdeno bromidai 464, 465
— chloridai 464, 465
— dioksidas 462
— fluoridas 465
— heteropolirūgštys 464
— hidroksidas 462, 463
— jodidas 464
— karbidai 462
— mėlis 464
— nitridas 462
— pentoksidas 463
— rūgštys 463
— silicidai 462
— sulfidai 465
— trioksidas 463
Molis 226

Nafta 253
Natrio acetatas 101
— amidas 82
— borato peroksihidratai 100
— bromidas 93
— chloratas 98
— chloridas 91
— chromatai 98
— fluoridas 91
— fosfatai 100
— hidridas 82
— hidrokarbonatas 90
— hidroksidas 84
— hidrosulfatas 95
— hipochloritas 98
— hiposulfitas 97
— jodidas 93
— karbonatas 86
— oksalatas 101
— oksidas 83
— nitratas 93
— nitritas 93
— perchloratas 98
— peroksidas 83
— silicio heksafluoridas 101
— silikatas 100
Natrio sulfatas 94
— sulfidas 97
— sulfitai 96
— tetraboratas 99
— tiostibiatas 388
— tiosulfatas 96
Natris 79
Neonas 57
Neorganinė chemija 18
Nepolinis ryšys 37
Neptunis 579
Neslerio reagentas 199
Neutronas 569
Nikelio acetatas 542
— amoniakatai 542
— chloridas 540
— cianidas 542
— fosfatai 541
— hidroksidas 540
— karbonatas 541
— karbonilas 539
— nitratas 540
— nitritas 541
— oksalatas 542
— oksidai 539, 540
— rodanidas 542
— sulfatas 541
— sulfidai 541
Nikelis 537
Niobatai 403
Niobio bromidai 404
— chloridai 404
— fluoridai 404
— hibridas 402
— karbidas 403
— nitridas 403
— oksidai 403
— rūgštys 403
Niobis 401
Nitratai 359
Nitridai 344
Nitritai 360
Nitritinė rūgštis 360

Nitrozilo chloridas 361
Nulinė grupė 49

Oksalatai 276
Oksalo rūgštis 275
Oksidacija 17
Oksimai 349
Oksonio junginiai 416
Oleumas 430
Omas 192
Opalas 286
Organinė chemija 18
Organinės rūgštys 273
Organiniai arsinai 378
Ortofosfatai 370
Ortovanadatai 397
Osmatai 547
Osmenatai 547
Osmio halogenidai 546
— kompleksiniai junginiai 547
— oksidai 546
Osmis 545
Ozonas 413
Ozonidai 414

Pagrupės 24
Paladis 551
Paladžio chloridas 552
— kompleksiniai junginiai 553
— nitratas 552
— oksidai 552
— sulfatas 552
— sulfidai 553
Parakas 108
Paravolfromatai 469
Penktoji grupė 340
Perboraksas 412
Perboratai 212
Perchloratai 488
Perchlorinė rūgštis 488
Perchromatai 456
Perdruskės 72
Perhidrolis 70
Periodai 22
Periodinė sistema 18
Perjodatai 497
Perkarbonatai 272
Permanganatai 502
Permutitai 295
Perniobatai 404
Pernitritinė rūgštis 361
Peroksidai 72, 416
Peroksihidratai 416
Perrūgštės 72
Persulfatai 432
Pertitanatai 328
Pirmoji grupė 54
Pirofosfatai 371
Pirovanadatai 398
Platiakai 557
Platina 553
Platinos chloridai 556
— chloro vandenilis 557
— ciano vandenilis 557
— hidroksidas 556
— kompleksiniai junginiai 557
— oksidai 555
— sulfidai 556
— šeima 508
Plienas 518
Plumbatai 316
Plutonis 579
Plytos 294
Polijodidai 495
Polisilenas 286
Polisulfidai 423
Politionatai 435
Polivanadatai 396
Polonis 449
Porcelianas 293
Potašas 105
Pozitronas 569
Precepitatai 198
Protaktinis 407
Protonas 568
Prusidai 528

Pusiausvyra 17, 564
Puslaikis 564

Radioaktyvumas 558
Radis 179
Radonas 50
Raudonoji kraujo druska 527
Reakcijos greitis 17
Redukcija 17
Renis 506
Rodanas 282
Rodanidai 282
Rodano rūgštis 282
Rodis 547
Rodžio chloridai 548
— kompleksiniai junginiai 548
— oksidai 548
Rubidis 116
Rubidžio amidas 117
— halogenidai 118
— hidridas 117
— hidroksidas 118
— karbonatas 118
— nitratas 118
— oksidai 117
— sulfatas 118
Rutenio chloridai 545
— kompleksiniai junginiai 545
— oksidai 544
Rutenis 543
Rūgštys 17, 73

Sausa destiliacija 255
Selenas 440
Selenatai 444
Selenidai 442
Selenitai 443
Selenitinė rūgštis 443
Seleno dioksidas 443
— fluoridai 444
— rūgštis 444
— tetrabromidas 444
— tetrachloridas 444
Seleno vandenilis 442
Septintoji grupė 476
Siera 417
Sieros chloridas 438
— dichloridas 439
— dioksidas 423
— heksafluoridas 437
— heptoksidas 426
— monoksidas 426
— perrūgštės 432
— rūgštis 426
— tetrachloridas 439
— tetroksidas 426
— trioksidas 425
— vandenilis 420
Sidabras 128
Sidabro acetatas 135
— bromidas 132
— chloridas 132
— cianidas 135
— fluoridas 132
— fosfatas 135
— jodidas 133
— karbonatas 131
— nitratas 133
— nitritas 134
— oksidas 131
— peroksidas 131
— rodanidas 135
— sulfatas 134
— sulfidas 135
— sulfitas 134
— tiosulfatas 134
Silanai 285
Silicidai 285
Silicio alkilai 286
— chloroformas 298
— dioksidas 286
— fluoro vandenilis 297
— halogenidai 296
— monoksidas 289
— rūgštis 289
— sulfidas 298

Silicio tetrachloridas 298
— tetrafluoridas 296
Silicis 283
Silikatai 289
Siloksanai 286
Siloksenas 286
Skandis 228
Skilimo konstanta 563
Skruzdžių rūgštis 273
Skystas stiklas 291
Soda 86
Specialus plienas 519
Stibio fluoridai 386
— hidroksidas 385
— junginiai 384
— nitratas 389
— oksichloridai 387
— oksidai 385
— pentachloridas 387
— pentasulfidas 388
— pentoksidas 386
— rūgštis 386
— sulfatas 389
— tetroksidas 386
— tribromidas 387
— trichloridas 387
— trijodidas 387
— trioksidas 385
— trisulfidas 388
— vandenilis 384
Stanatai 308
Stanitai 307
Stibis 383
Stiklas 292
Stroncio bromidas 173
— chloridas 173
— fluoridas 173
— hidridas 172
— hidroksidas 172
— jodidas 173
— karbonatas 172
— nitratas 173
— oksidas 172
Stroncio peroksidas 172
— sulfatas 173
Stroncis 171
Sublimatas 197
Sulfatai 432
Sulfidai 421
Sulfitai 433
Sulfitinė rūgštis 433
Sulfoksilatai 437
Sulfurilchloridas 439
Suodžiai 257
Superfosfatas 168

Šamotas 295
Šarmai 17, 73
Šarminiai metalai 55
Šeštoji grupė 408
Špyžius 518
Sviečiantieji dažai 422
Švinas 311
Švino acetatas 322
— akumuliatorius 316
— alkilai 314
— chromatas 321
— cianidas 322
— dažai 319
— dioksidas 316
— halogenidai 318
— hidridas 314
— hidroksidas 317
— karbonatas 319
— nitratas 320
— oksalatas 322
— oksidai 314, 317
— rodanidas 322
— silikatas 322
— sulfatai 320
— sulfidas 321

Talis 234
Talio halogenidai 236
— hidroksidai 236
— nitratai 236

Talio oksidai 235
— sulfatai 237
— sulfidai 237
Tantalas 405
Tantalatai 406
Tantalo bromidai 407
— chloridai 407
— nitridas 406
— oksidai 406
— pentafluoridas 406
— perrūgštė 406
— rūgštis 406
Teluratai 448
Teluridai 446
Telurio dioksidas 447
— halogenidai 448
— rūgštys 447
— trioksidas 447
— vandenilis 446
Teluris 445
Teluritai 447
Teluritinė rūgštis 447
Terbio grupė 238
Termitas 218
Tikrieji tirpalai 17
Tiodruskės 422
Tionilchloridas 439
Tiostanatai 310
Tiosulfatai 434
Tirpalas 17
Tirpstantis stiklas 100
Tirpumas 17
Titanas 323
Titanatai 328
Titano halogenidai 328
— dichloridas 328
— hidroksidai 326
— karbidas 325
— nitridas 325
— oksidai 326
— perrūgštė 327
— sulfatai 329
— sulfidai 330
Titano tetrabromidas 329
— tetrachloridas 329
— tetrafluoridas 328
— tetrajodidas 329
Torio bromidas 338
— chloridas 338
— fluoridas 338
— fosfatas 339
— jodidas 338
— hidroksidas 337
— karbidas 337
— karbonatas 338
— nitratas 338
— nitridas 337
— oksalatas 339
— oksidas 337
— sulfatas 338
— sulfidas 338
— šeima 337, 563
Toris 336
Transuraniniai elementai 579
Trečioji grupė 204
Trona 87
Turnbullo mėlis 527

Ugniaatsparios medžiagos 295
Ultramarinas 225, 295
Uranas 471
Uranatai 473
Uranilo acetatas 475
Uranilo nitratas 474
— sulfatas 474
Urano halogenidai 474
— hidroksidai 473
— karbidas 472
— nitratas 474
— oksidai 472, 473
— rūgštis 473
— sulfatas 474
— sulfidai 475
— šeima 561

Valentingumas 16
Vanadatai 397
Vanadis 394
Vanadžio bromidai 399
— dichloridas 398
— dioksidas 396
— hidroksidas 396
— jodidai 399
— junginiai 395
— nitridas 396
— oksibromidas 399
— oksichloridas 399
— oksidai 396
— oksifluoridas 398
— pentafluoridas 398
— pentoksidas 397
— perrūgštė 398
— sulfatai 399
— sulfidai 400
— tetrachloridas 399
— tetrafluoridas 398
— trichloridas 399
— trifluoridas 398
Vandenilio peroksidas 70
— polisulfidai 421
Vandens dujos 270
— kietumas 162
Vandenilis 59
Vanduo 65
Vario acetatas 127
— amoniakatai 127
Vario chloridai 124
— cianidas 125
— hidroksidas 123
— jodidas 125
— karbonatai 123
— lydiniai 121
— nitratas 125
— oksidai 122
— pagrupė 58
— sulfatas 125
— sulfidai 127
Varis 118
Varpo metodas 85
Vir. temp. 12, 42
Volframas 466
Volframatai 469
Volframo halogenidai 470
— karbidai 467
— mėlis 469
— nitridai 468
— oksidai 468
— perrūgštė 469
— rūgštys 468
— sulfidai 470

Zolis 18

Žemės sudėtis 46
— šarminiai metalai 144
Žibalas 253

TURINYS

I. Įvadas 11

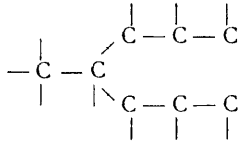
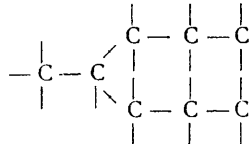
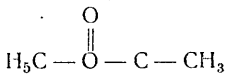
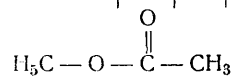
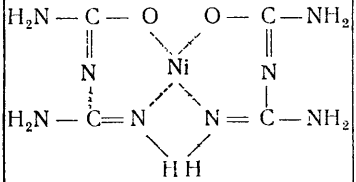
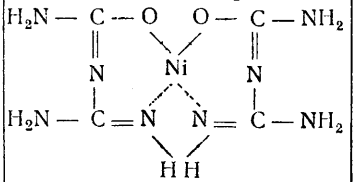
II. Mendeliejevo periodinė elementų sistema 19
1. Periodinės sistemos charakteristika 19
2. „ „ reikšmė 24
3. Atomų modeliai 26
4. „ „ ir valentingumo ryšiai 35
5. Periodinė sistema ir atomų modeliai 38
6. Periodiniai elementų savumai 39
7. Neperiodiniai „ „ 42
8. Elementai gamtoje 44

III. Nulinė grupė 49

IV. Pirmoji grupė 54
1. Grupės charakteristika 54
2. Vandenilis 59
3. Litis 75
4. Natris 79
5. Kalis 102
6. Rubidis ir cezis 116
7. Varis 118
8. Sidabras 128
9. Auksas 136

V. Antroji grupė 143
1. Grupės charakteristika 143
2. Berilis 146
3. Magnis 150
4. Kalcis 156
5. Stroncis 171
6. Baris 174
7. Radis 179
8. Cinkas 180
9. Kadmis 187
10. Gyvsidabris 191

PASTEBĖTOS KLAIDOS

Psl.	Eilutė	Atspausta	Turi būti	
33	apačioje		$\ddot{C}:;\ :\dot{N}:;\ :\ddot{O}:;\ :\dot{\ddot{F}}:;\ Na\cdot$	red.
42	2 iš apač.	Cn	Cr	red.
42	16 „ „	Zn	In	red.
43	13 „ virš.	Se	Ge	red.
59	3 „ „	5500 m.	1500 m.	aut.
155	13 „ apač.	Magnio sulfats	Magnio sulfatas	kor.
157	17 „ „	sidabrinis	kaip sidabras	aut.
160	15 „ virš.	pro B	pro C	aut.
169	14 „ „	chlarą	chlorą	kor.
256	7 „ apač.	benzolas — C_6H_5	benzolas — C_6H_6	red.
258				sp.
260	4 skiltis iš apačios			red.
299	13 iš virš.	nedestiliuojamas	nudestiliuojamas	sp.
356	1 „ „	teroksidas	tetroksidas	red.
363	17 „ „	kietesni	minkštesni	aut.
427	8 „ „	džiovintuvą	valytuvą	aut.
427	9 „ „	siurblį	džiovintuvą	aut.
429	14 „ apač.	S_1, S_2	G, G	aut.
429	16 „ „	$G_1 - G_4$	B	aut.
535	11 „ virš.	tera -	tetra-	red.
487	9 „ „	Hipochloridai	Hipochloritai	kor.
521	1 „ apač.	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	red.
534	4 „ virš.	$2CsCl.COCl_2$	$2CoCl.CoCl_2$	red.
543	formulė			sp.
545	12 iš apač.	medžiagas; tai yra juodai dažančios, savotiško kvapo dujos.	medžiagas juodai dažančias, savotiško kvapo dujas.	red.
564	17 „ virš.	keikiui	kiekiui	kor.

Viršelis dailininko *L. Rymeikio*
Redaktorius *J. Vidmantas*
Techninis redaktorius *A. Levišauskas*
Korektorius *A. Daškienė*

Leidinys Nr. 498 Tiražas 1.500 egz.
Duota rinkti 1950. IV. 27. Pasirašyta spausdinti 1950. XI. 9.
LV 16855. Popier. $60\times90/_{16}=18{,}875$ popier. lapo — 37 sp. l.,
35,7 apsk. leid. lanko. 37829 ženklai 1 sp. lanke.
Kaina Rb 12,50, įrišimas Rb 2,—.

Spaudė Valst. „Varpo" sp. Kaune, Gedimino 38.
Užsakymo Nr. 635.